

废水中十六烷基三甲基溴化铵的 Fenton 氧化降解

黄焕标, 尹平河, 赵 玲

(暨南大学化学系, 广东 广州 510632)

[摘 要] 研究了废水中阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的 Fenton 氧化降解. 考察了 H_2O_2 及 Fe^{2+} 的浓度、pH 值和反应时间对去除效果的影响. 优化后的降解反应的条件是: pH 为 3.0, H_2O_2 与 CTAB 浓度质量比为 1:2.3, Fe^{2+} 质量浓度为 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 当 CTAB 初始质量浓度为 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在最佳反应条件下, CTAB 的去除率可在 30 min 达到 90% 以上, H_2O_2 浓度的增大有助于提高 TOC 的去除率. 降解产物中检出 CHOOH 和 CO_2 等. 实验结果表明 Fenton 氧化降解法可以快速有效除去废水中的季铵盐阳离子表面活性剂.

[关键词] 十六烷基三甲基溴化铵; Fenton 试剂; 去除; 离子色谱; 降解

[中图分类号] X131.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-9965(2009)03-0288-05

Research on the degradation of cationic surfactant CTAB by Fenton process in waste water

HUANG Huan-biao, YIN Ping-he, ZHAO Ling

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

[Abstract] The degradation of cationic surfactant CTAB by Fenton process was studied. The experimental conditions of Fenton process were discussed. The influence of pH, H_2O_2 dosage, Fe^{2+} concentration, reaction time on the degradation of CTAB was investigated. The optimal conditions are as follows: $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB})$ is 1:2.3, H_2O_2 dosage is $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe^{2+} concentration is $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH is 3.0. Under these optimal conditions the removal of CTAB reached up to 90% within 30 min. TOC removal rate increased with H_2O_2 dosage. CHOO^- and CO_2 were found in degradation products. The result shown Fenton process was capable of removing CTAB in a short time.

[Key words] hexadecyl trimethyl ammonium bromide; Fenton reagent;; removal; ion chromatography; degradation

季铵盐类阳离子表面活性剂应用广泛, 用作杀菌剂、消毒剂、防水柔软剂、浸润剂、抗静电剂等; 近年的赤潮治理中用作除藻剂^[1-3]. 研究表明, 某些季铵盐类阳离子表面活性剂, 如季铵盐十六烷基三甲

基溴化铵(CTAB), 对环境微生物有抑制作用, 进入污水处理系统对处理效果产生不利的影响, 排入环境水体体会对水体环境中有益微生物产生抑制作用, 破坏水体的自净功能^[4-5]. 曾光明等^[6]发现在

[收稿日期] 2008-10-27

[基金项目] 广东省自然科学基金重点项目(04105835); 广东省教育厅学科建设项目

[作者简介] 黄焕标(1983-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 环境分析与环境工程

通讯作者: 尹平河, 教授. E-mail: tyinph@jnu.edu.cn

CTAB 质量浓度 $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的培养基中 *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* 和另外几种微生物的生长受到强烈的抑制. CTAB 还可抑制其它有机污染物的降解,谢国红等^[7]发现 CTAB 可以抑制吡虫啉在水溶液中的光降解,抑制率达到 62.9%. 因此,研究 CTAB 的氧化降解对于阳离子表面活性剂废水处理,以及受污染水体的修复有重要的意义.

目前,文献报道的季铵盐类阳离子表面活性剂降解主要以活性污泥法和光催化降解法为主. Nao-hiro Nishiyama^[8]初步探讨了不同碳链长度的季铵盐在活性污泥中的降解,Patrauchan M A 等^[9]研究了微生物嗜水气单胞菌对一系列季铵盐的生物降解,7 d 去除率仅达到 70%. Hidaka 等^[10]研究十二烷基二甲基苄基氧化铵(BDDAC)的 TiO_2 光催化降解,并发现 BDDAC 比十二烷基苯磺酸 LAS 更难降解. 由此可见,生物方法处理季铵盐类阳离子表面活性剂废水或受污染水体存在一定的局限性^[11].

Fenton 氧化法是废水处理中常用的高级水处理技术,具有效率高、速度快及二次污染小等优点. 文献报道 Fenton 试剂对酚类废水、染料废水、有机磷农药等处理有较好的处理效果^[12-15],Fenton 氧化法对一些难降解有机物或有微生物抑制作用的有机物具有明显的处理效果. 国内外鲜见将 Fenton 试剂用于 CTAB 降解的报道. 本实验拟采用 Fenton 氧化方法探讨 CTAB 降解,研究降解的影响因素和降解规律,为季铵盐类阳离子表面活性剂废水处理和微污染水体的修复提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与主要试剂

970CRT 荧光分光光度计(上海分析仪器三厂),酸度计 pH-3C(上海雷磁),岛津 TOC-5000 型总有机碳分析仪,离子色谱分析仪 ICS-2500(美国戴安公司),THZ-22 型恒温振荡器(太仓市实验设备厂).

十六烷基三甲基溴化铵,溴酚蓝,亚硫酸氢钠,盐酸,氢氧化钠,高锰酸钾,以上试剂均为 AR 级;去离子水.

1.2 实验方法

(1)降解实验. 取 2 mL 质量浓度为 $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CTAB 溶液加入 250 mL 烧杯中,加入适量 Fe^{2+} 质量浓度为 $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液并充

分搅拌混合,用 $1.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液或 $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 值,然后加入适量质量浓度为 $3\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 ,定容到 100 mL,并以此时为反应开始的时间($t=0$),放置在转速为 110 r/min 的恒温振荡器中,在一定的时间间隔内取样测定 CTAB 质量浓度. CTAB 初始质量浓度为 $20.0\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,TOC 初始质量浓度即 TOC_0 为 $12.5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

(2)CTAB 质量浓度的测定. 移取 5 mL 降解液至 10 mL 试管中,加入 $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHSO_3 溶液 0.5 mL,从抑制 CTAB 进一步氧化降解^[16],用 $1.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液调节溶液 pH 为 1.2,加入 $1\ \text{mL}\ 2 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溴酚蓝(BPB)溶液,用去离子水稀释至 10 mL,常温下 10 min 后,进行瑞利共振散射测定,测定条件为 $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}} = 505\ \text{nm}$,试样平行组荧光值强度平均值(F)与 CTAB 空白荧光(F_0)之差($\Delta F = F - F_0$)与 CTAB 的质量浓度 ρ 成一次线性关系^[17].

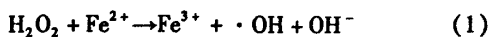
(3)色谱条件. 淋洗液: $8.0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $1.0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{NaHCO}_3$; 流速 $1.0\ \text{mL}/\text{min}$; 进样量 $100\ \mu\text{L}$.

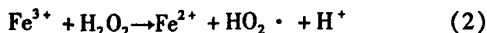
去除率计算 $\eta = (\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 \times 100\%$; 式中 ρ_0 、 ρ_t 分别是 CTAB 初始质量浓度和 t 时刻质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 CTAB 去除的影响

为了考察溶液 pH 值对 CTAB 降解效果的影响,实验设置溶液 pH 值分别为 2.0、3.0、4.0、6.0、7.0、10.0, H_2O_2 和 Fe^{2+} 的质量浓度分别为 $10.0\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10.0\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下进行降解实验. 溶液 pH 值对降解影响如图 1 所示,从图 1 中可知在各个溶液 pH 值下,CTAB 的去除率在前 20 min 急剧增大,然后进入平缓增长阶段. 图 2 为不同溶液 pH 值下反应 30 min CTAB 的去除率. 图 2 表明,溶液初始 pH 值对 CTAB 降解效果影响很大. 在 pH 值 2~4 时,前 30 min 去除率达到 75% 以上,并随 pH 值增大而增大,在 $\text{pH} = 3.0$ 时去除率达到最大值,而后 pH 值增大,去除率下降. 在 pH 值为 6 时,去除率最低;从图 2 可知较高或较低的溶液 pH 值都不利于 CTAB 的去除效果,主要是因为羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的产生机理如下^[18]:





从上述羟基自由基产生机理可知:高 pH 值时,反应式(1)的进行会受到抑制,使得羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的产生速率大大降低;同时也会使作为催化剂的 Fe^{2+} 发生水解,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,再转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,降低了催化剂的浓度.两者都使得 $\cdot\text{OH}$ 的产生受到了抑制,从而降低了去除率.另一方面,在较低的 pH 值下,反应式(2)的进行受到抑制,使得 Fe^{3+} 较难被还原成 Fe^{2+} ,从而导致了反应(1)不能顺利进行,也不利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生,导致整体去除率的下降.考虑实际工艺条件与 CTAB 去除效果,Fenton 试剂降解 CTAB 适合的 pH 值范围为 3.0~4.0.

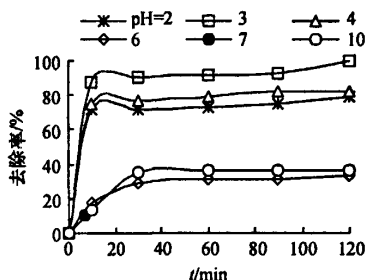


图1 pH 值对 CTAB 去除率的影响

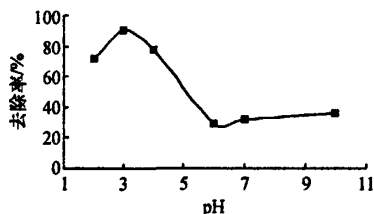
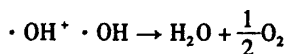


图2 pH 对 30 min CTAB 去除率的影响

2.2 H_2O_2 初始质量浓度对 CTAB 去除的影响

为了考察不同 H_2O_2 初始质量浓度对降解效果的影响,分别在 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB})$ 之比为 1:10、1:5、1:3.3、1:2.3、1:2, Fe^{2+} 质量浓度为 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 pH 值为 3.0 的条件下进行降解实验.图3是不同 H_2O_2 质量浓度对 CTAB 去除率与时间的关系.从图3可知,在实验中各个比例下,CTAB 去除率在前 20 min 急剧增大,20 min 后去除率增长不明显.在 H_2O_2 质量浓度较低,即 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB}) = 1:10$ 时,随着溶液中 H_2O_2 质量浓度增加 CTAB 的去除率迅速增高,在不同 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB})$ 下反应 30 min,CTAB 的去除率如图4所示.从图4可知当 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB})$ 达到 1:2.3 时,去除率达到最大值,此后 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB})$ 再增大,CTAB 的

去除率增长不明显,甚至有下降的趋势,这可能是因为在 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB})$ 较小时, H_2O_2 的质量浓度增加可以增大 $\cdot\text{OH}$ 的质量浓度,使得去除率增大;但当 H_2O_2 质量浓度增大到一定程度时所产生的 $\cdot\text{OH}$ 之间相互作用,使得 $\cdot\text{OH}$ 浓度反而降低^[12],



从而使去除率显现下降的趋势.在 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB})$ 在 1:3.3~1:20 之间时, $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB})$ 变化对 CTAB 的去除没有明显的增大.所以选择 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB})$ 为 1:2.3.

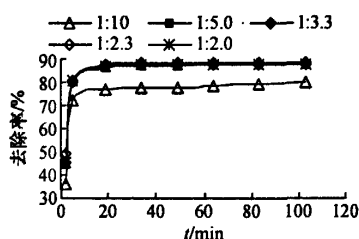


图3 $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB})$ 对 CTAB 去除的影响

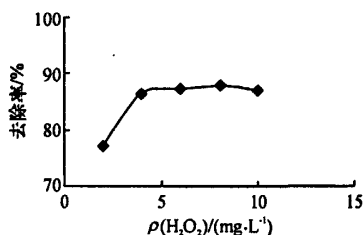
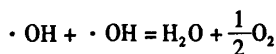


图4 H_2O_2 质量浓度对 30 min CTAB 去除率的影响

2.3 Fe^{2+} 质量浓度对 CTAB 去除的影响

为了考察 Fe^{2+} 质量浓度对去除效果的影响,在实验中设置了 4 个 Fe^{2+} 质量浓度,分别为 5.0、10.0、20.0、30.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值和 H_2O_2 质量浓度分别为 3.0 和 8.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下时降解实验.图5为不同 Fe^{2+} 质量浓度下 CTAB 去除率与时间的关系.从图5可知在 Fe^{2+} 质量浓度较低时,增大 Fe^{2+} 的质量浓度可以使 CTAB 的去除率急剧增大,当 Fe^{2+} 质量浓度增大到 20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在 15 min 去除率达到了 88%.CTAB 去除反应在不同 Fe^{2+} 质量浓度下反应 30 min, Fe^{2+} 质量浓度对去除率的影响如图6所示.从图6可知当 Fe^{2+} 质量浓度为 5~20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时,增大 Fe^{2+} 的质量浓度对 CTAB 的去除有明显的促进作用,但 Fe^{2+} 质量浓度大于 20

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,CTAB 的去除率开始下降,这是因为 Fe^{2+} 作为催化剂在较高的质量浓度下, Fe^{2+} 与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应消耗 $\cdot\text{OH}$; 同时在反应开始时催化生成大量的活性 $\cdot\text{OH}$, 而 $\cdot\text{OH}$ 与 CTAB 的反应却为慢步骤, 这样就造成 $\cdot\text{OH}$ 的大量积聚, $\cdot\text{OH}$ 之间相互作用:



导致相当一部分的早期产生的活性羟自由基 $\cdot\text{OH}$ 被消耗掉, 从而使去除率下降. 实验表明 Fe^{2+} 质量浓度为 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时降解效果较好.

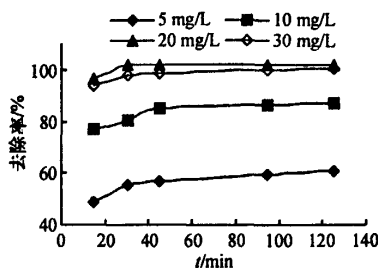


图5 Fe^{2+} 质量浓度对 CTAB 去除的影响

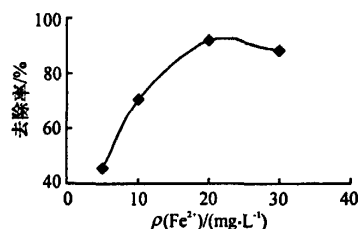


图6 Fe^{2+} 质量浓度对 30 min CTAB 去除率的影响

2.4 H_2O_2 初始质量浓度对 TOC 去除率的影响

为了考察 H_2O_2 初始质量浓度对 TOC 去除率的影响, 实验设置 5 个 H_2O_2 初始质量浓度, 分别为 10.0 、 20.0 、 40.0 、 80.0 、 120.0 和 $200.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 质量浓度为 $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 3.0 条件下进行降解实验. 图 7 是 H_2O_2 初始质量浓度的变化对 30 min CTAB 的 TOC 去除率影响. 从图中可知, 在 H_2O_2 质量浓度在 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下时, TOC 去除率几乎为零; 随着 H_2O_2 初始质量浓度的增加, TOC 的去除率显现增大的趋势. 当 H_2O_2 质量浓度增大到 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TOC 去除率增大变缓, H_2O_2 利用率降低. 结合不同 H_2O_2 质量浓度下的 CTAB 去除率说明在降解反应过程中, $\cdot\text{OH}$ 对 CTAB 分子结构进行攻击氧化时, 可能 CTAB 分子

结构上 N 原子或 N 原子上的甲基上最易受到 $\cdot\text{OH}$ 的攻击破坏, 同时 $\cdot\text{OH}$ 对分子结构其他基团进行攻击, 使长碳链上脱出一个或几个碳, 再逐步氧化成 HCOOH , CO_2 .

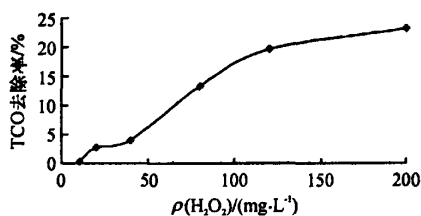


图7 H_2O_2 初始质量浓度对 TOC 去除率的影响

2.5 降解产物初步离子色谱分析

图 8 为 CTAB 降解后产物的阴离子交换色谱图. 对照标准谱图可知降解后产物有 CHOO^- , 其出峰时间为 4.140 min , 甲酸根 HCOO^- 质量浓度为 $2.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 其它出峰如 6.713 min 和 10.612 min 分别为反应体系中原有的 Cl^- 与 SO_4^{2-} 离子. 而硝酸根 NO_3^- 则没有检出, 说明除了有部分 C 元素被矿化成 CO_2 外, 还有部分 C 元素被氧化成甲酸, N 原子没有被彻底氧化成 NO_3^- , 大部分以非 NO_3^- 形式存在.

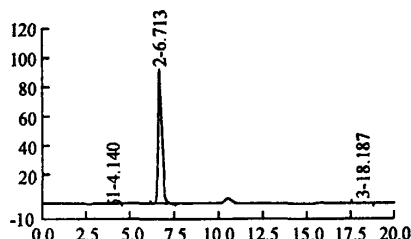


图8 降解产物阴离子分析

3 结论

(1) Fenton 氧化降解 CTAB 的最佳工艺条件是: pH 值范围为 3~4, Fe^{2+} 质量浓度为 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 质量浓度为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

(2) 当 CTAB 为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CTAB})$ 为 1:2.3, Fe^{2+} 的质量浓度分别为 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 30 min CTAB 去除率达到 95.50%.

(3) 在氧化降解过程中, 可能 CTAB 官能团上 N 原子或 N 原子上的甲基, 最易受到 $\cdot\text{OH}$ 的破坏, 使得季铵盐官团受到破坏, 使 N 原子上所带的正电荷失去, 同时 $\cdot\text{OH}$ 进攻其他碳原子, 生成 HCOOH , 进

而再转变为 CO_2 。结合 TOC 除去率及降解后溶液中 HCOO^- 的质量浓度可知,在整个降解过程中,只有部分的 C 被氧化成 CO_2 或 HCOOH ,而还有其他以碳链形式存在的碳元素;N 元素没有被彻底氧化成 NO_3^- 。

(4)与活性污泥法和光催化降解法相比,Fenton 试剂氧化法对季铵盐类阳离子表面活性剂氧化降解效率高,耗时少等优点。实验结果为 Fenton 试剂在实际处理季铵盐类阳离子表面活性剂废水应用提供了理论依据。

[参考文献]

- [1] 杨永年,张新力. 酯基季铵盐在织物柔顺剂中的应用[J]. 日用化学品科学,2007,30(10):12-14.
- [2] 曹西华,俞志明. 有机改性黏土去除有害赤潮藻的研究[J]. 应用生态学报,2003,14(7):1169-1172.
- [3] 常青春. 季铵盐型阳离子表面活性剂的发展及应用[J]. 佳木斯大学学报:自然科学版,2003,2(14):503-506.
- [4] 官景渠,李济生. 表面活性剂在环境中的生物降解[J]. 环境科学,1994,15(2):81-85.
- [5] 赵旭娜,张高勇,丁进亚,等. 季铵盐类阳离子表面活性剂的生物效应[J]. 中国消毒杂志,2006,23(1):68-70.
- [6] ZENG Guangming, FU Haiyan, YUAN Xingzhong et al. Co-degradation with glucose of four surfactants, CTAB, Triton X-100, SDS and Rhamnolipid, in liquid culture media and compost matrix[J]. Biodegradation, 2007, 18:303-310.
- [7] 谢国红,刘国光,孙德智,等. 阴-阳离子表面活性剂对吡虫啉在水溶液中光解的影响[J]. 环境科学学报,2007,27(12):2001-2005.
- [8] NAOHIRO NISHIYAMA, YASUHIKO TOSHIMA, YUZO IKEDA. Biodegradation of alkyltrimethylammonium salts in activated sludge[J]. Chemosphere, 1995, 30(3):593-603.
- [9] PATRAUCHAN M. A, ORIEL P. J. Degradation of benzyldimethylalkylammonium chloride by *Aeromonas hydrophila* sp K[J]. Journal of Applied Microbiology 2000, 88: 641-647.
- [10] HISAO HIDAKA, JINCAI ZHAO. Photodegradation of surfactants: a comparison of photocatalytic processes between anionic sodium dodecylbenzenesulfonate and cationic benzyldodecyltrimethylammonium chloride on the TiO_2 surface[J]. J Phys Chem, 1992, 96: 2226-2230.
- [11] 王正武,李干佐,张笑一,等. 表面活性剂降解研究进展[J]. 日用化学工业,2001,5(10):32-36.
- [12] 程丽华,黄君礼,高会旺. Fenton 试剂降解水中酚类物质的研究[J]. 重庆环境科学,2003,10(25):18-20.
- [13] 李绍锋,张秀忠,张德明. Fenton 试剂氧化降解活性染料的试验研究[J]. 给水排水,2002,28(3):46-49.
- [14] 马强. Fenton 试剂在处理难降解工业有机废水中的应用[J]. 工业用水与废水,2008,1(39):27-30.
- [15] 杨新萍,王世和. Fenton 试剂处理有机氯农药废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2006,7(6):60-64.
- [16] OSCAR GONZALEZ, CARMEN SANS, SANTIAGO ESPUGAS. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146: 459-464.
- [17] 杨卓,刘忠芳. 溴酚蓝共振瑞利散射光谱法测定痕量阳离子表面活性剂[J]. 西南师范大学学报:自然科学版,2004,29(5):773-778.
- [18] CHEN R, PIGNATELLO J J. Role of quinine intermediates as electron shuttle in Fenton and Photo assisted Fenton oxidations of aromatic compounds[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(8):2399-2406.

[责任编辑:黄建军]