

高铁酸钾处理水中十六烷基三甲基溴化铵

杨卫华, 王鸿辉, 曾晓旭, 黄婷婷

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362021)

摘要: 室温条件下采用新型氧化剂高铁酸钾(K_2FeO_4)处理十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)模拟废水, 探讨反应时间、 K_2FeO_4 投加量及体系 pH 值等因素对 CTAB 去除率的影响。结果表明, 反应时间、 K_2FeO_4 投加量及溶液 pH 值对 CTAB 的去除率均有不同程度的影响, 当反应时间为 30 min、 K_2FeO_4 投加量与处理液中 CTAB 质量比为 1:1、溶液 pH 为 7 时, K_2FeO_4 对表面活性剂 CTAB 的去除率达 79.4%。在反应过程中, K_2FeO_4 的强氧化性与其还原产物的絮凝作用产生协同效应, 其中 K_2FeO_4 在完全反应之前 CTAB 的去除主要依靠 K_2FeO_4 的强氧化作用, K_2FeO_4 反应完全之后 CTAB 的去除则主要依靠 K_2FeO_4 还原产物的絮凝作用。同时进一步研究了 CTAB 被处理前后的红外光谱特征, 结果表明 CTAB 在降解过程中经历了链的断裂并进一步被矿化为无机小分子。化学反应动力学研究结果表明 K_2FeO_4 与 CTAB 的反应符合二级反应动力学规律。

关键词: 高铁酸钾; 十六烷基三甲基溴化铵; 降解; 二级反应动力学

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2277-05

Treatment of Cetyltrimethyl Ammonium Bromide Wastewater by Potassium Ferrate

YANG Wei-hua, WANG Hong-hui, ZENG Xiao-xu, HUANG Ting-ting

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: A novel oxidant potassium ferrate (K_2FeO_4) was used to remove cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) at room temperature. The effects of various conditions on the removal ratio, such as reaction time, dosing quantity of K_2FeO_4 and initial pH, were investigated. The experiments results show that the removal ratio reaches 79.4% when the reaction time is 30 min, the dosing quantity of K_2FeO_4 to CTAB is 1:1, the initial pH of the solution is 7. In the reaction progress, the oxidation of K_2FeO_4 and the flocculation of the reduction product have synergistic effect on the removal of CTAB. In addition, infrared spectra of CTAB before and after being treated with K_2FeO_4 were further studied. The results indicate that the degradation process involves the interruption of chain and the subsequent mineralization to inorganic molecules. Furthermore, the reaction of K_2FeO_4 and CTAB follows second order kinetics law.

Key words: potassium ferrate; cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB); degradation; second order kinetics

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是典型的阳离子表面活性剂, 主要用作纤维防水剂、染色助剂、杀菌剂及化学分析试剂等。但 CTAB 的广泛使用也带来 CTAB 废水的大量排放, 严重危害人类健康和生态平衡。目前处理表面活性剂废水的方法主要有物理法^[1~3]、生物法^[4~6]和化学法^[7~10], 其中化学法由于操作简单、成本低、效率高而使用最为广泛。 K_2FeO_4 在酸性和碱性介质中均有强氧化性, 相应的标准电极电位分别为 2.20 V 和 0.72 V^[11], 其还原产物 $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$ 又是一种优良的无机絮凝剂。因此, K_2FeO_4 越来越受到人们的关注, 目前已被用于氰化物^[12]、硫化氢^[13]、胺^[14]、氨^[15]、抗菌药剂^[16]、藻类^[17, 18]、 Cr^{3+} ^[19] 等有机和无机污染物的处理研究。虽然 K_2FeO_4 以氧化还原电位高、反应产物无毒、絮凝作用强等优势在水处理中得到广泛应用, 然而关于 K_2FeO_4 在表面活性剂废水处理中的研究则少见报道, 尤其是在阳离子表面活性剂废水处理中的研究则更为鲜见。本试验以 K_2FeO_4 对 CTAB 废水进行

处理, 研究了反应的最优条件及降解过程, 以期对阳离子表面活性剂废水的处理提供新的方法和途径。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

实验所用试剂十六烷基三甲基溴化铵、盐酸、氢氧化钠、甲基橙、乙醇等均均为分析纯, 购自中国医药集团上海化学试剂公司。高铁酸钾采用电解法制备^[20], 纯度为 98.5% 以上。

K_2FeO_4 去除 CTAB 的反应过程在 85-2 型恒温磁力搅拌器(江苏中大仪器厂)上进行。 K_2FeO_4 和 CTAB 的浓度均采用 UV-2800H 型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司)测定。

样品红外测试采用 KBr 压片法, 使用 Nicolet

收稿日期: 2008-08-26; 修订日期: 2008-11-15

基金项目: 福建省自然科学基金项目(D0540003)

作者简介: 杨卫华(1974~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境电化学及新型环境友好材料的研发与应用, E-mail: yangwh@hqu.edu.cn

Nexus 470 Fourier transform infrared(FTIR)型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司).

1.2 K₂FeO₄ 处理 CTAB 的方法

室温条件下取 100 mL 浓度为 100 mg/L 的 CTAB 溶液于 250 mL 锥形瓶中,用稀盐酸和氢氧化钠溶液调节其 pH 后加入一定量 K₂FeO₄,磁力搅拌一定时间,通过 4 号砂芯漏斗过滤反应液. 采用分光光度法测定滤液中剩余 CTAB 的浓度^[21],CTAB 去除率计算公式为:

$$\eta = (c_0 - c)/c_0 \times 100\%$$

式中, c_0 为 CTAB 初始浓度, c 为 CTAB 反应一段时间后的浓度,其单位为 mg/L.

1.3 K₂FeO₄ 去除 CTAB 的动力学

采用初始浓度法,分别固定 K₂FeO₄ 和 CTAB 的浓度,测定初始反应速率与反应级数. 其中 K₂FeO₄ 的浓度采用直接分光光度法测定,具体方法参见文献[22].

2 结果与讨论

2.1 反应时间对 CTAB 去除效果的影响

化学反应时间与反应进行程度密切相关,故首先研究反应时间对 CTAB 去除效果的影响. 取 6 组配制好的 CTAB 溶液,固定 K₂FeO₄ 与 CTAB 的质量比为 0.5,分别磁力搅拌不同时间后测定滤液中 CTAB 的剩余浓度,计算去除率,实验结果如图 1 所示.

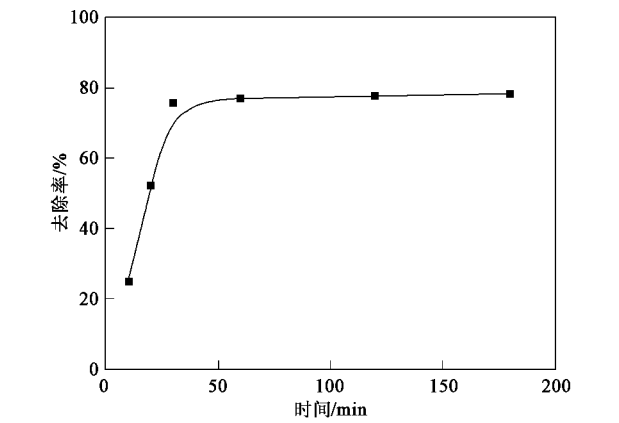


图 1 反应时间对 CTAB 去除率的影响

Fig.1 Influence of reaction time on removal ratio of CTAB

由图 1 可知,随着反应时间的延长,K₂FeO₄ 对 CTAB 的去除率先迅速升高后趋于稳定. 当反应时间为 10 min 时,CTAB 去除率仅为 24.6%;延长反应时间,CTAB 的去除率明显上升;反应 30 min 时,去

除率已达到 75.6%,之后继续延长反应时间,CTAB 的去除率升高不明显. 导致上述结果的原因主要是在反应初始阶段,K₂FeO₄ 浓度较高,对 CTAB 的氧化速率大,去除率升高较快. 同时 FeO₄²⁻ 反应后生成的 Fe³⁺ 发生水解,在搅拌条件下最终以 Fe(OH)₃ 絮凝物而沉降下来. 这一过程使 K₂FeO₄ 的氧化和 Fe(OH)₃ 的絮凝作用同时得到有效发挥,两者的协同作用使 CTAB 的去除率提高^[23~25]. 随着反应的进行,K₂FeO₄ 不断被消耗,30 min 时溶液中 K₂FeO₄ 可能已经基本消耗完毕,由于 CTAB 的去除主要依靠 K₂FeO₄ 的氧化作用,因此 30 min 之后 CTAB 去除率升高缓慢. 当 K₂FeO₄ 完全反应之后,溶液中 CTAB 的去除主要依靠 Fe(OH)₃ 的絮凝作用,因此,随着反应时间的延长,CTAB 的去除率缓慢升高. 综合考虑,在后续实验中控制 K₂FeO₄ 与 CTAB 的反应时间为 30 min.

2.2 K₂FeO₄ 投加量对 CTAB 去除效果的影响

控制 K₂FeO₄ 与 CTAB 质量比为 0.2、0.3、0.4、0.5、1.0、1.5、2.0,考察 K₂FeO₄ 投加量对 CTAB 去除效果的影响,结果如图 2 所示.

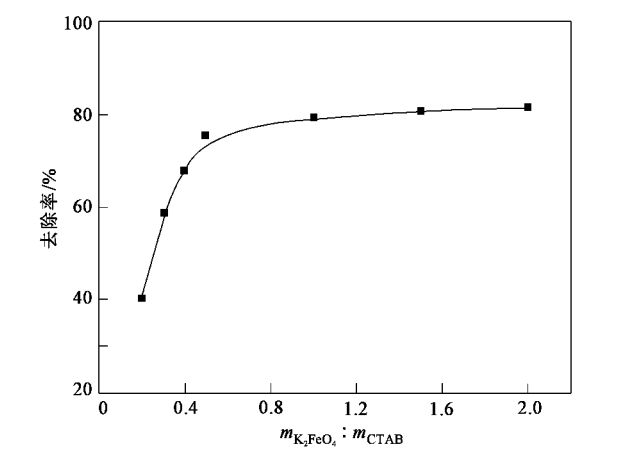


图 2 K₂FeO₄ 投加量对 CTAB 去除率的影响

Fig.2 Influence of ferrate (VI) dosage on removal ratio of CTAB

图 2 表明,在其它条件下一定的情况下,K₂FeO₄ 与 CTAB 的质量比越大,CTAB 的去除率越高. 其中当两者的质量比为 0.2 时,去除率仅为 40.4%,随着 K₂FeO₄ 用量的增加,CTAB 去除率不断升高;当质量比为 1:1 时,去除率达到 79.4%. 研究表明^[11~13],K₂FeO₄ 的投加量对水中污染物的去除有着重要影响,本实验也证实了这一点. 在一定条件下,K₂FeO₄ 与 CTAB 的质量比越高,对水中 CTAB 的去除率也越高,说明 K₂FeO₄ 的投加量是决定水中 CTAB 去除效

果的重要因素。由图 2 还可以看出,当 K_2FeO_4 与 CTAB 的质量比超过 1:1 时,随着 K_2FeO_4 投加量的增加,CTAB 去除率上升缓慢,这主要是因为溶液中 CTAB 的总量是一定的,当 K_2FeO_4 与 CTAB 的质量比超过 1:1 后,溶液中 K_2FeO_4 相对过剩,此后,继续增加 K_2FeO_4 的投加量主要影响初始反应速率,对 CTAB 去除率无明显影响。因此,在后续的实验中控制 K_2FeO_4 与 CTAB 的质量比为 1:1。

2.3 pH 对 CTAB 去除效果的影响

控制 CTAB 溶液的初始 pH 分别为 1、2、3、5、7、9、11、13,固定 K_2FeO_4 与 CTAB 的质量比为 1:1,磁力搅拌 30 min,研究 pH 对 CTAB 去除效果的影响规律,结果如图 3 所示。

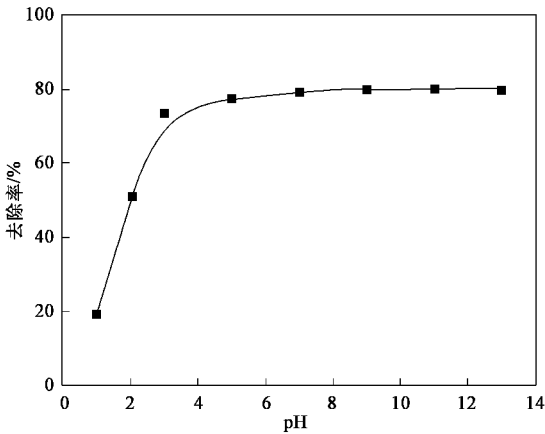


图 3 pH 对 CTAB 去除率的影响

Fig.3 Influence of pH on removal ratio of CTAB

从图 3 可以看出,随着溶液 pH 值升高, K_2FeO_4 对 CTAB 的去除率呈现先升高后趋于稳定的趋势。在 pH 为 1~3 范围内,随着 pH 升高,CTAB 的去除率呈明显的上升趋势;pH>3 后, K_2FeO_4 对 CTAB 的去除率趋于稳定。研究表明^[26,27],溶液 pH 值对 K_2FeO_4 的稳定性有极大影响,总体而言,在 pH 为 1~13 范围内,pH 升高,高铁酸根的稳定性和氧化性增强,pH 下降, K_2FeO_4 分解速度加快。虽然 K_2FeO_4 在酸性介质中的氧化性比在碱性条件中更强,但酸性条件下 K_2FeO_4 很不稳定,迅速分解为 Fe^{3+} 并放出 O_2 。这在实验过程中也可观察到: K_2FeO_4 投入到酸性 CTAB 溶液中后,颜色还未完全扩散便很快消失,证明 K_2FeO_4 在酸性条件下分解速度很快。这主要是因为,在酸性条件下, K_2FeO_4 分子由于质子化作用而发生结构重整,在分子内发生氧化还原反应并在瞬间内完成。而在碱性环境中, K_2FeO_4 稳定性增强,分解速

度慢,可在水溶液中保持较高浓度,因而延长了对 CTAB 的氧化时间。虽然 pH 的升高将导致 K_2FeO_4 的氧化还原电位降低,但是由其稳定性增强而产生的强化作用超过了其电位降低而导致的对氧化作用的削弱作用,因而在碱性条件下, K_2FeO_4 对 CTAB 的去除率相对较高。由于 CTAB 水溶液接近中性,故实验过程可以不调节溶液 pH 值,简化操作,节约成本。

2.4 K_2FeO_4 对 CTAB 的氧化机制初探

为研究 K_2FeO_4 对 CTAB 的氧化机制,分别对处理前后的 CTAB 溶液进行红外光谱表征。

图 4 为处理前 CTAB 的红外吸收光谱图。由图 4 可知,在 3420 cm^{-1} 处有一个弱的钝峰,这可能是在红外测试制样过程中引入少量水的原因。其中 2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 处的吸收峰为饱和 C—H 伸缩振动,表明分子中存在 $-\text{CH}_2-$ 或者 $-\text{CH}_3$ 基团。 1490 cm^{-1} 、 1430 cm^{-1} 为 C—H 的弯曲振动峰,进一步说明分子中 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_3$ 基团的存在。 731 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 平面摇摆振动峰,表明分子中存在 4 个以上 $-\text{CH}_2-$ 所组成的长链,与 CTAB 中存在十六烷基结构相吻合。

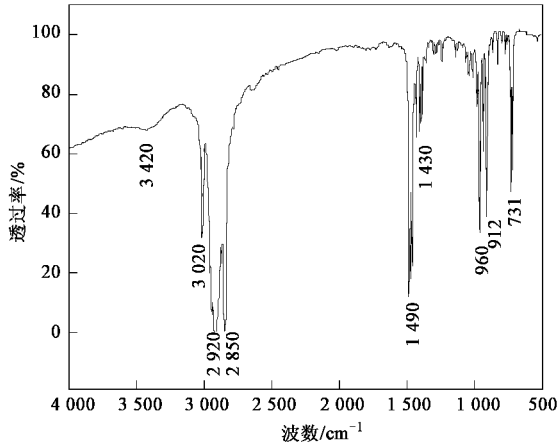


图 4 CTAB 的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectrum of CTAB

图 5 为 K_2FeO_4 与 CTAB 反应后所产生滤渣的红外吸收光谱图。与图 4 比较,CTAB 的特征吸收峰均明显减弱,表明 CTAB 分子结构在降解过程中受到破坏,即 CTAB 被 K_2FeO_4 氧化降解。从图 5 可以看出,在 2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 处依然存在 2 个尖锐的峰,说明样品中依然存在饱和 C—H 结构,出峰原因一方面可能是因为 CTAB 降解不彻底,残存的 CTAB 产生吸收引起;另一方面可能是因为 CTAB 降解产物中有小分子烷烃结构存在。由图 5 还可以看出在

1 630 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰,可能为碳碳双键的伸缩振动峰,表明 CTAB 在降解过程中碳链发生了断裂,生成了不饱和的小分子结构,但含量较少. 在 575 cm^{-1} 、461 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,分析可知为 K_2FeO_4 还原产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的吸收峰.

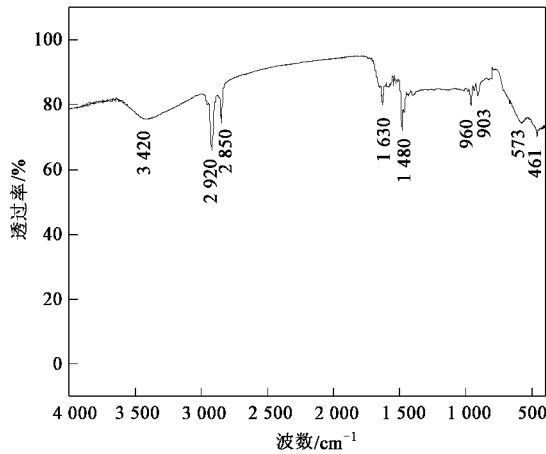


图 5 反应后滤渣的红外光谱图
Fig.5 Infrared spectrum of the filter residue

由以上分析可以推测, K_2FeO_4 氧化 CTAB 大致经历了如下过程: 烷基链从季铵盐骨架上脱落下来并且发生断裂, 最终生成 H_2O 、 CO_2 等小分子物质, 同时高铁酸盐被还原成三价氧化物.

2.5 动力学研究

固定 CTAB 初始浓度为 45 mg/L , 加入初始浓度不同的 K_2FeO_4 溶液. 在波长 $\lambda = 510 \text{ nm}$ 处测定不同时刻 K_2FeO_4 吸光度. 根据初始浓度法, 求不同浓度时 K_2FeO_4 的初始反应速率 R (k 为化学反应速率常数, m, n 为反应级数).

$$R = k' [\text{K}_2\text{FeO}_4]^m, \quad k' = k [\text{CTAB}]^n \quad (1)$$

$$\lg R = m \lg [\text{K}_2\text{FeO}_4] + \lg k' \quad (2)$$

以 $\lg [\text{K}_2\text{FeO}_4]$ 为横坐标, $\lg R$ 为纵坐标作图(图 6), 直线斜率 $\text{slope}_1 = 1.011$, 近似等于 1. 因此可认为 K_2FeO_4 氧化去除 CTAB 的反应对 K_2FeO_4 为一级反应, 即反应级数 $m = 1$.

式(1)即可表示为:

$$R = k [\text{K}_2\text{FeO}_4] [\text{CTAB}]^n \quad (3)$$

同理, 以相同浓度 97 mg/L K_2FeO_4 溶液氧化一组初始浓度不同的 CTAB, 测出不同时刻 K_2FeO_4 的吸光度, 然后求出反应速率.

$$R/[\text{K}_2\text{FeO}_4] = k [\text{CTAB}]^n \quad (4)$$

$$\lg R/[\text{K}_2\text{FeO}_4] = n \lg [\text{CTAB}] + \lg k \quad (5)$$

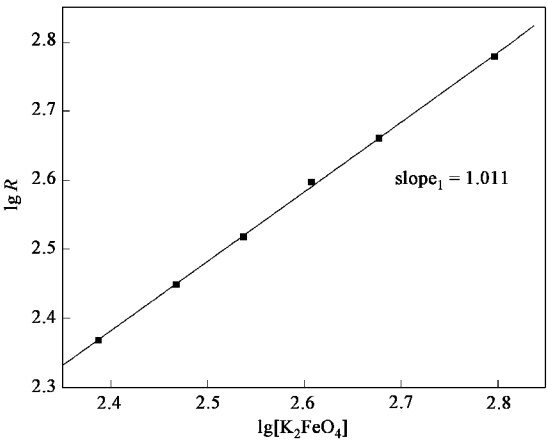


图 6 $\lg R$ 与 $\lg [\text{K}_2\text{FeO}_4]$ 的关系曲线
Fig.6 Relationship between $\lg R$ and $\lg [\text{K}_2\text{FeO}_4]$

以 $\lg [\text{CTAB}]$ 为横坐标, $\lg R/[\text{K}_2\text{FeO}_4]$ 为纵坐标作图, 如图 7 所示. 直线斜率 $\text{slope}_2 = 1.077$, 近似等于 1. 因此可认为 K_2FeO_4 氧化去除 CTAB 的反应对 CTAB 也为一级反应, 即反应级数 $n = 1$.

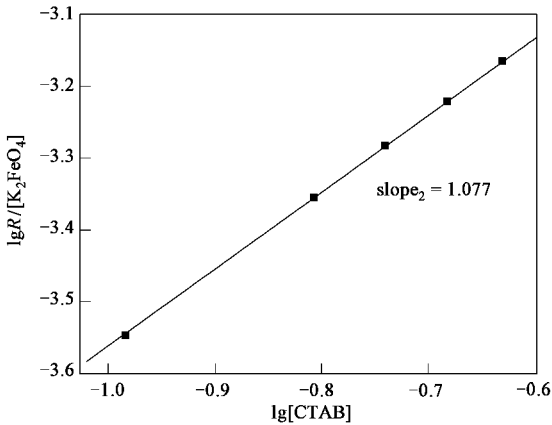


图 7 $\lg R/[\text{K}_2\text{FeO}_4]$ 与 $\lg [\text{CTAB}]$ 的关系曲线
Fig.7 Relationship between $\lg R/[\text{K}_2\text{FeO}_4]$ and $\lg [\text{CTAB}]$

综上所述, K_2FeO_4 氧化 CTAB 过程可近似为二级动力学反应. 动力学反应方程式可表示为:

$$R = - d[\text{K}_2\text{FeO}_4]/dt = k [\text{K}_2\text{FeO}_4] [\text{CTAB}] \quad (6)$$

3 结论

(1) 高铁酸钾可以有效降解 CTAB. 反应时间、高铁酸钾投加量以及反应体系 pH 值等因素均影响 CTAB 的去除效果, 当反应时间为 30 min, 高铁酸钾投加量与 CTAB 质量比为 1:1, 反应液 pH 为 7, CTAB 的去除率达 79.4%. 在反应过程中, K_2FeO_4 的强氧化性与其还原产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮凝作用产生协同效应, 提高了 CTAB 的去除效果.

(2)红外光谱实验表明,CTAB 在降解过程中经历了链的断裂并进一步被矿化为无机小分子的过程.

(3)与普通反应动力学规律不同,高铁酸钾与 CTAB 的反应符合二级反应动力学规律. 动力学速率方程式可表示为: $R = - d [K_2FeO_4] / dt = k [K_2FeO_4] [CTAB]$

参考文献:

[1] Boonyasuwat S, Chavadej S, Malakul P, *et al.* Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionation [J]. Chem Eng J, 2003, **93**(3): 241-252.

[2] 于晓彩, 邵红, 王武名, 等. 改性粉煤灰处理含阳离子表面活性剂废水的研究[J]. 环境工程, 2003, **21**(5): 78-80.

[3] 王超, 王璇, 应叶, 等. 含十二烷基苯磺酸钠废水的多级泡沫分离研究[J]. 化学世界, 2008, **49**(6): 329-332.

[4] Abd-allah A M A, Srorr T. Biodegradation of anion surfactants in the presence of organic contaminants[J]. Wat Res, 1998, **32**(3): 944-947.

[5] Zeng G M, Fu H Y, Zhong H, *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**(3): 303-310.

[6] 郭冀峰, 王荣昌, 夏四清. 复合式自生动态膜生物反应器处理表面活性剂废水[J]. 中国给水排水, 2008, **24**(1): 13-17.

[7] Sangeeta D, Nageswara R N. Rate parameter independence on the organic reactant: a study of adsorption and photocatalytic oxidation of surfactants using MO_3-TiO_2 (M-Mo or W) catalysts[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1996, **93**(1): 71-77.

[8] 赵杨, 魏宏斌, 徐迪民. 光催化氧化法处理表面活性剂废水[J]. 中国给水排水, 2004, **20**(10): 26-29.

[9] 陈玉峰, 陈日耀, 郑曦, 等. 电生成 Fenton 试剂及其对十二烷基苯磺酸钠降解的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5**(11): 42-47.

[10] 夏星辉, 许嘉琳, 戚慧心, 等. 十二烷基苯磺酸钠的光催化降解研究[J]. 中国环境科学, 2002, **22**(3): 263-267.

[11] Delaude L, Laszlo P. A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate (VI) [J]. J Org Chem, 1996, **61**(18): 6360-6370.

[12] Sharma V K, Rivera W, Smith J O, *et al.* Ferrate (VI) oxidation of aqueous cyanide[J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**(17): 2608-

2613.

[13] Sharma V K, Smith J O, Millero F J. Ferrate (VI) oxidation of hydrogen sulfide[J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**(9): 2486-2491.

[14] Sharma V K, Bielski B H J. Reactivity of ferrate (VI) and ferrate (V) with amino acids[J]. Inorg Chem, 1991, **30**(23): 4306-4310.

[15] Sharma V K, Bloom J T, Joshi V N. Oxidation of ammonia by ferrate (VI) [J]. J Environ Sci Health A, 1998, **33**(4): 635-650.

[16] Sharma V K, Mishra S K, Ray A K. Kinetic assessment of the potassium ferrate (VI) oxidation of antibacterial drug sulfamethoxazole[J]. Chemosphere, 2006, **62**(1): 128-134.

[17] 苑宝玲, 曲久辉, 张金松, 等. 高铁酸盐对 2 种水源水中藻类的去除效果[J]. 环境科学, 2001, **22**(2): 78-81.

[18] 刘伟, 马军. 高铁酸盐预氧化对藻类细胞的破坏作用及其助凝机理[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(1): 24-28.

[19] Sylvester P, Rutherford L A, Gonzalez-martin A, *et al.* Ferrate treatment for removing chromium from high-level radioactive tank waste[J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(1): 216-221.

[20] Lapique F, Valentin G. Direct electrochemical preparation of solid potassium ferrate[J]. Electrochem Commun, 2002, **4**(10): 764-766.

[21] 田志茗, 赵桦萍, 柳彩云. 分光光度法测定水中十六烷基三甲基溴化铵的含量[J]. 日用化学工业, 2006, **36**(4): 251-253.

[22] 贾汉东, 杨新玲, 杨勇, 等. 高铁酸盐的直接分光光度法测定[J]. 分析化学, 1999, **27**(5): 617.

[23] Ma J, Liu W. Effectiveness of ferrate (VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters[J]. Wat Res, 2002, **36**(20): 4959-4962.

[24] Jiang J Q, Lloyd B. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment[J]. Wat Res, 2002, **36**(6): 1397-1408.

[25] Ma J, Liu W. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation[J]. Wat Res, 2002, **36**(4): 871-878.

[26] 杨卫华, 王建军, 曹江林, 等. K_2FeO_4 在稀 KOH 溶液中的稳定性研究[J]. 化学学报, 2004, **62**(19): 1951-1955.

[27] Lee D G, Gai H. Kinetics and mechanism of oxidation of alcohols by ferrate ion[J]. Can J Chem, 1993, **71**(9): 1394-1400.