

十二烷基苯磺酸钠的超声降解研究 *

刘 岩

(青海大学化工研究所 西宁 810016)

1997 年 9 月 29 日收到

摘要 采用频率为 1.8MHz, 声强近似为 $5\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的超声波, 在固定式声化学的应器内研究了初始浓度为 200mg/L-400mg/L 的十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 溶液的声化学降解情况. 实验表明, 浓度的改变对 TOC 的削减率无明显的影响, 溶液的 PH 值对降解率则有显著影响, 碱性条件下 (PH=13), DBS 几乎无降解, 酸性条件下 (PH=3) TOC 削减率 $\leq 10\%$. 通过分析降解过程中溶液的紫外光谱 (190-340nm), 发现降解过程中有复杂的中间产物生成, 包括小分子烃类碎片及硝基化合物. 我们认为, 能使溶液表面张力 σ 降低的表面活性剂, 其声化学降解率低的原因在于, 溶液表面张力下降后影响了溶液中空化效应的产生, 从而降低了溶液中声化学反应的强度, 致使 TOC 削减率不高.

关键词 空化效应, 声化学, DBS, TOC 值, 降解率

The degradation of DBS by sonochemistry

Liu Yan

(Inst. of Chem. Eng, Qinghai University, Xining 810016)

Abstract Ultrasonic waves of frequency 1.8MHz, intensity of roughly $5\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ were used to treat DBS solution of concentration ranging 0.2-4.0/L in a sono-chemical reactor. The experimental results show that changes of concentration of DBS have no influence on TOC removal rate. In basic solution (PH=13), no degradation appears, while in acidic solution (PH=3), the TOC removal rate reaches up to 10%. The intermediate products were analysed by using ultraviolet spectrum scanned in the 190-320nm range, and were found to include pieces of broken chain of hydrocarbon and nitric benzene. The degradation mechanism was also analysed. We believe that the surface active reagents in solution could reduce the surface tension of the concerned liquid and thus weaken the generation of cavitation in the solution to cause the low removal rate of TOC.

Key words Cavitation, Sonochemistry, DBS solution, TOC value, Degradation rate

1 引言

近年来, 对表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 的研究较多集中于采用生物法降解^[1],

但降解周期较长, 光化学降解的研究亦有开展^[2], 但降解效率很低且能耗大, 而采用超声声化学降解的研究未见过报道.

* 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室资助项目

声化学降解的机制是超声波在溶液中引发的空化效应^[3-5]。当溶液被一定声强的超声波辐照时,坍塌的空化泡产生高温,高压使得溶液和其中溶解的 O₂ 高温裂解,产生 OH·, O₃, HO₂·, H₂O₂ 等强氧化剂,将水中有机物氧化分解^[6-8]。

本研究采用 1.8MHz 的超声波,在声强近似为 5W·cm⁻² 的情况下,研究了 DBS 在不同浓范围 (200mg/L-4000mg/L) 内,不同 PH 值条件下的 TOC 削减情况,并探讨了其声化学降解的机理及影响降解率的空化效应动力学因素。

2 实验部分

2.1 实验装置

1.8MHz 的超声波由一台 SMCJC88 型超声波发生器(美国 Sonics Materials Co)生产,换能器置底部,声辐射面 2cm²。声化学反应器为玻璃制,容量 80mL,反应器底部到换能器的距离接近 $\pi\lambda/2$ 。反应器外部采用一套水冷装置以控制反应溶液的温度在 290±2K 之间,基本恒温。

试剂: DBS 为化学纯(上海化学试剂厂),采用蒸馏水配制成 4.0g/L 的标准溶液备用。

2.2 实验方法

在固定式的声化学反应器内移入反应溶液 50mL,浓度范围依次从高到低 4000mg/L-200mg/L。置声源声强 $\approx 5\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,每间隔 10min 用微量进样器采样,采样体积为 50/ μL ,在比色管中稀至 1mL 后用 Shimaduz(岛津)TOC500 型 TOC 自动测定仪测定 TOC 值。每次进样体积 10/ μL ,用 Beckman DU600 型自动分光光度计在 190-320nm 范围内扫描测定溶液的紫外吸收光谱。

3 结果与讨论

3.1 PH 值对降解率的影响

实验结果见图 1

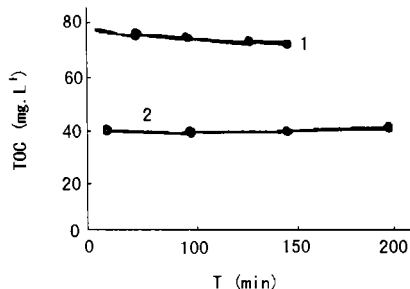


图 1 DBS 溶液在不同 PH 值情况下的降解曲线

(1) PH=3 (2) PH=13

从图 1 可以看出,超声对 DBS 溶液在 PH=3 的酸性条件下,有明显的降解作用。超声辐照 120min 后, TOC 值(总有机碳)下降约 10%,以初始浓度 4000mg/L 计,浓度削减量为 0.4g/L。但在碱性条件下 (PH=13)DBS 几乎没有降解效果。这可能是由于,在碱性条件下降解终产物 CO₂ 仍以无机碳 (IC) 形式存留于溶液中,在声化学反应过程中, CO₂ 又可以加到小分子有机物上,转化为有机碳使溶液的 TOC 值不下降。

3.2 初始浓对降解率的影响

通过改变溶液的初始浓度,发现在 200g/L-4000mg/L 之间, TOC 值在酸性 (PH=3) 条件下下降率 $\leq 10\%$,无明显的浓度离散性。初始浓度的改变时降解率的影响甚微。见表 1

表 1 初始浓度对声化学降解率的影响

初始浓度 ml	超声辐照时间 min	降解率 %
4000	120	9.8
2000	120	9.7
1000	120	9.6
800	120	9.7
600	120	9.8
400	120	9.7
300	120	9.8
200	120	9.8

3.3 一点讨论

从空化效应动力学方程 Noltingk-Napprias(N-N) 方程可知,空化效应的强弱与

溶液的表面张力 σ 有关^[9], 通过对 N-N 方程的解可知, 空化泡的内压 P_i 和溶液表面张力之间存在如下关系:

$$P_i = (P_0 - \frac{2\sigma}{R_0})(\frac{R_0}{R}) \quad (1)$$

式中, P_0 为液体的静压; R_0 为空化泡的初始半径; R 是空化泡在空化过程中任一时刻的半径. 由 (1) 式可知, 当溶液的表面张力与减小后, $P_0 - \frac{2\sigma}{R_0}$ 一项变大, 致使空化泡内压 P_i 增加. 在声场的下一个压缩相位内, 由于 P_i 增大致使空化泡的坍塌将不完全, 从而降低了空化效应的强度, 导致氧化性物质的产额相应降低从而影响到降解效率.

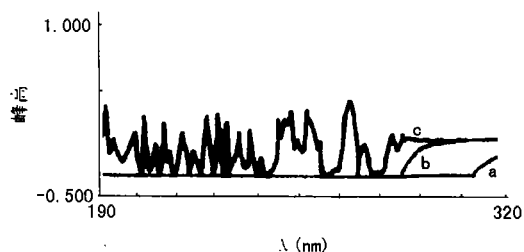


图 2 DBS 溶液在声化学降解过程中紫外光谱的变化
(a) 10min (b) 20min (c) 30min

3.4 紫外光谱

图 2 是每间隔 10min 测定的处理溶液 (2000mg/L) 的紫外吸收光谱图, 吸收波长在 190–320nm. 从图 2 可以看出, 随着超声辐照时间的增长, 苯环的吸收峰向紫外端移动, 表明包括 SO_3H 基因在内的基团被首先降解, 致使分子质量变小, 其本征吸收 (共振) 频率升高, 向紫外方向移动. 约 30min 后, 直链烃开始降解为小分子碎片. 故在紫外端出现明显的小分子吸收 (共振) 峰. 又曾用 7551 分光光度计, 在 390nm 处测定溶液的吸光度随时间的

变化呈增加趋势. 大约 60min 后不再增加, 认为溶液中未分解的苯类与 NO_2 加成生成硝基化合物使溶液吸光度增加. 在空化作用下, 空化泡空气内的 N_2 与 O_2 可反应生成 NO , NO_2 , 在降解过程中又加成到苯环上, 故有间产物硝基化合物生成.

4 结论

DBS 溶液的声化学降解中以 TOC 的削减率表征 $\leq 10\%$, 经超声声化学处理后, 高浓度的表面活性剂废水中难用生物化学降解的直链烃和苯环部分被破坏, 可为后续的其他处理 (如生化, 吸附等) 提供一种廉价的预处理方法.

致谢 北京化工大学王雪梅讲师和中科院生态环境研究中心李莉莉工程师完成部分测试工作, 在此致谢.

参 考 文 献

- 1 Sundaram N S, Sawar M. *Chemosphere*, 1994 **29**(6): 1253–1261.
- 2 蒋伟川, 王琪全. *环境科学*, 1994 **15**(6): 1–3.
- 3 刘 岩. *上海环境科学*, 1990, **9**(3): 21.
- 4 刘 岩. *上海环境科学*, 1991, **10**(5): 45–46.
- 5 刘 岩, 冯 若. *科学*, 1994 **46**(5): 34–36.
- 6 Berlan J, Trabelsi F. *Ultrasonics Sonochem*, 1994, (2): S97–102.
- 7 Henglein A (Mason ed). *Adv in Sonochem*. London: JAI Press Ltd, 1993 Vol.3: 1783.
- 8 刘 岩. *环境科学进展*, 1995, **3**(4): 77–79.
- 9 Neppiras E A. *Phys. Rep*, 1980, **65**(4): 165–284.
- 10 Wolton A J, Reynold G T. *Adv. Phys*, 1984, **33**(6): 595–660.