

文章编号:1674-991X(2011)06-0455-05

金刚烷胺模拟废水 Fenton 氧化及其中间产物分析

曾萍¹, 宋永会^{1*}, DRESELY Johanna², HOFFMANN Erhard²

1. 中国环境科学研究院城市水环境研究室, 北京 100012

2. 卡尔斯鲁厄理工大学, 德国 卡尔斯鲁厄 76128

摘要:采用 Fenton 试剂氧化法处理模拟金刚烷胺废水, 研究不同反应条件下 Fenton 试剂对金刚烷胺的去除效果, 确定反应的最佳条件。结果表明: 当反应温度为常温 (23 ~ 25 °C), pH 为 4, H₂O₂ 投加量为 3 000 mg/L, H₂O₂ 与 Fe²⁺ 的质量比为 1.28 时, 处理含金刚烷胺浓度为 500 mg/L 废水, COD_{Cr} 去除率为 30% ~ 80%, 处理效果良好。因此, Fenton 试剂可以有效降解金刚烷胺。通过 Fenton 反应, 金刚烷胺废水的可生化性得到提高, B/C 由 0 提高到 0.1 ~ 0.4。对 Fenton 氧化金刚烷胺的中间产物的分析发现, Fenton 氧化反应 5 min 后, 系统中没有检出金刚烷胺。反应 30 min 后, 中间产物已基本完全降解。

关键词: Fenton 反应; 金刚烷胺; 制药废水; 高级氧化

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1674-991X.2011.06.076

Oxidative Degradation of Simulated Amantadine by the Fenton Processes and the Intermediates Analysis

ZENG Ping¹, SONG Yong-hui¹, DRESELY Johanna², HOFFMANN Erhard²

1. Department of Urban Water Environmental Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe 76128, Germany

Abstract: The oxidative degradation of amantadine by Fenton reagents was investigated to study the removal efficiency under different conditions to determine the optimum conditions. The results showed that when the amantadine at concentration of 500 mg/L was oxidized by Fenton reaction, the COD_{Cr} removal rate was around 30% - 80% with good treatment effect. The ratio of BOD₅ to COD_{Cr} increased from zero to around 0.1 - 0.4. The optimal conditions obtained were as follows: pH was 4-5, reaction time was 15 min, H₂O₂ was 3 000 mg/L and the mass ratio of H₂O₂ to Fe²⁺ was around 1.28. The intermediates analysis of amantadine oxidized by Fenton reagents showed that there was no amantadine detected in the reaction system after 5 min of reaction. After 30 min of reaction, almost all the intermediates were degraded completely.

Key words: Fenton reaction; amantadine; pharmaceutical wastewater; advanced oxidation

金刚烷胺别名三环癸胺, 是一种粉末状白色结晶体, 无臭无味, 微溶于水, 溶于有机溶剂苯, 性质稳定, 不与光和空气发生反应, 其分子式为 C₁₀H₁₈N^[1]。金刚烷胺是美国批准的第一种抗病毒药, 并相继载入英国药典、美国药典、日本药典和中国药典^[2]。

中国于 1971 年开始生产。金刚烷胺具有多巴胺能 (Dopaminergic) 和抗病毒的性质, 在临床上能有效地预防和治疗各种 A 型流感病毒的感染^[3]。制药生产过程中产生的金刚烷胺废水为高浓度、难生物降解废水, 如果不经有效处理直接排入水体, 将破坏

收稿日期: 2011-05-12

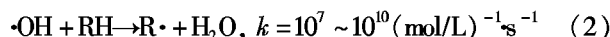
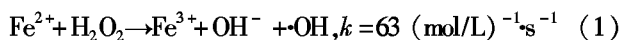
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07208-003); 国际科技合作项目 (S2010GR0768)

作者简介: 曾萍 (1971—), 女, 副研究员, 博士, 主要从事水污染控制技术研究, zengping@craes.org.cn

* 责任作者: 宋永会 (1967—), 男, 研究员, 博士, 主要从事水污染控制技术研究, songyh@craes.org.cn

受纳水体的生态系统^[4]。然而,国内外关于金刚烷胺废水处理的研究尚处于起步阶段。目前报道金刚烷胺废水有 2 种处理工艺:1) 结晶法。通过投加化学药剂降低金刚烷胺在水中的溶解度,使其结晶析出。该工艺既能降低废水中金刚烷胺浓度,又能对结晶产物进行回收,实现资源的再利用^[5-6]。2) Fenton 法^[4]。通过反应过程中产生的羟基自由基与金刚烷胺反应,打破金刚烷胺的环状碳链,将金刚烷胺完全氧化为二氧化碳和水,但已报道的 Fenton 试剂处理金刚烷胺废水的氧化效率低于 40%^[4]。因此,对金刚烷胺废水的处理技术还有待于进一步的摸索与实践。

Fenton 试剂是为数不多的以人名命名的试剂,由亚铁离子和过氧化氢组成^[7-8]。Fenton 法为一种高级氧化技术,1894 年法国人 Fenton 发现 Fe^{2+} 作用于 H_2O_2 加快了废水中苹果酸的氧化得以应用。1964 年 Eisenhouser 首次使用 Fenton 试剂处理苯酚及烷基苯废水,开创了 Fenton 试剂应用于工业废水处理领域的先例^[9]。迄今为止,Fenton 试剂已经广泛地应用于精细化工、医药化工、医药卫生、环境污染治理等方面^[10-13]。Fenton 试剂的氧化力极强,具有来源广且便宜无毒、均相传质、操作简便等优势,其化学反应式如下^[14]:



Fenton 反应的反应原理复杂,主要原理是过氧化氢在亚铁离子催化作用下分解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),羟基自由基通过进攻废水中的有机物分子,使有机物的碳链发生裂变,生成小分子有机物,或完全氧化为水和二氧化碳,从而去除废水中的 COD_{Cr} ^[15-16],且 Fenton 试剂还具有絮凝、沉淀功能,对废水 COD_{Cr} 去除也有贡献,因此 Fenton 法是一种很有效的废水处理方法。

笔者采用 Fenton 法处理金刚烷胺制药废水,研究不同反应条件下 Fenton 试剂对金刚烷胺的去除效果,确定反应的最佳条件,以期 Fenton 法处理金刚烷胺制药废水工艺参数的确定提供依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器和试剂

1.1.1 装置

试验装置主要由反应器、磁力搅拌器及磁力搅拌子等组成,如图 1 所示,反应器容积为 500 mL。

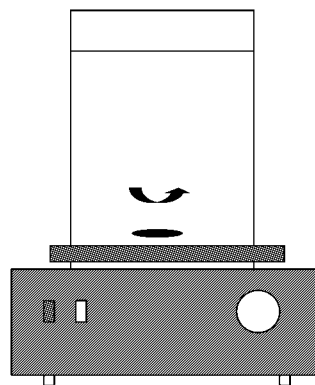


图 1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of lab scale experimental equipment

1.1.2 仪器

紫外可见分光光度计(UNIC 4802,尤尼柯仪器有限公司);pH 计(OHAUS STARTER3C,奥豪斯仪器有限公司);烘箱(DHG-9246A 型,上海树立仪器仪表有限公司);精密分析天平(101FAB-1,梅特勒-托利多仪器有限公司);加热板(Labtech,莱伯泰科有限公司);BOD 分析仪(WTW OxiTop,德国德力隆公司);COD 消解加热器(WTW,德国德力隆公司);磁力搅拌器(J27-115,北京金紫光仪器仪表公司)。

1.1.3 试剂

30% 过氧化氢,硫酸亚铁($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),硫酸,氢氧化钠,重铬酸钾,硫酸亚铁。均为分析纯。

1.1.4 废水

模拟废水由盐酸金刚烷胺原料药(金刚烷胺的物化性质如表 1 所示)溶于水配制而成,配制的金刚烷胺浓度为 5 000 mg/L,温度为室温(23 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$),pH 为 6.0。

表 1 金刚烷胺基本物化性质

Table 1 Physical and chemical properties of amantadine

颜色	溶液 pH	式量	溶解度/(mg/mL)
白色晶体	6.0	151	50

1.2 试验方法

取 30 mL 浓度为 5 000 mg/L 金刚烷胺废水于反应器中,依次加入硫酸亚铁和过氧化氢溶液后,用去离子水定容至 300 mL,废水 pH 采用 4 mol/L NaOH 与 2 mol/L H_2SO_4 调节,并用 pH 计测定。打开磁力

搅拌器开关,定时取样分析测定。

1.3 分析方法

由于模拟废水中的有机物成分为金刚烷胺,而金刚烷胺的测试鲜有标准方法可供使用^[17-18],因此选择用 COD_{Cr} 的变化来反映金刚烷胺浓度的变化。在测试水样的 COD_{Cr} 和 BOD₅ 前,先调节水样的 pH 到 7,再采用 0.45 μm 滤纸过滤水样中的沉淀,取上清液用于 COD_{Cr} 和 BOD₅ 分析。COD_{Cr} 的测试采用标准方法^[19],BOD₅ 采用 OxiTop BOD 分析仪进行分析,测试原理与标准法一致。通过 BOD₅/COD_{Cr} (B/C) 反映废水的可生化性。

中间产物的分析采用 GC-MS 方法。

水样的前处理采用固相萃取方法:1)对固相萃取柱进行活化(5 mL 二氯甲烷 + 5 mL 甲醇 + 5 mL 纯水)。2)富集(过 0.45 μm 膜的 100 mL 水样过柱)。3)洗脱(C18 柱,正己烷:二氯甲烷为 7:3;HCB 柱,二氯甲烷:甲醇为 9:1)。4)脱水(过无水硫酸钠)。5)旋蒸、氮吹定容至 1 mL,待 GC-MS 分析。

GC-MS 仪器条件。气相色谱仪:载气为高纯氮气,不分流进样 1 μL;进样口温度 280 °C;检测器温度 290 °C。采用 Fullscan 模式。初始柱温 50 °C,稳定 2 min,程序升温 50 ~ 290 °C (6 °C/min),恒温 15 min。质谱条件:EI 离子源;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;EI 电压 70 eV;扫描范围 35 ~ 500 u。

2 结果与分析

2.1 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比的影响

选择 H₂O₂ 溶液的投加量为 3 000 mg/L,改变 Fe²⁺ 的投加量,研究 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比对 COD_{Cr} 去除率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,在 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比小于 1.28 时,随着比值的增大金刚烷胺废水的 COD_{Cr} 去除率逐渐增大,当 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比为 1.28 时,金刚烷胺废水的 COD_{Cr} 去除率达到最大值,约为 55%,之后继续增大 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比,金刚烷胺废水的 COD_{Cr} 去除率反而减小,这说明 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比对羟基自由基的产生有重要的影响。当 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比小于 1.28 时,Fe²⁺ 投加量相对过高,反应启动时 Fe²⁺ 便与 H₂O₂ 产生大量羟基自由基,部分羟基自由基未来得及与有机物反应便发生了副反应:Fe²⁺ + ·OH → Fe³⁺ + OH⁻,导致羟基自由基利用率下降,同时浪费了催化剂 Fe²⁺;而当 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量

比高于 1.28 时,相当于减少了 Fe²⁺ 投加量,不利于反应产生羟基自由基,而且过少的羟基自由基影响了反应的进行。因此反应存在一个最佳的 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比,当 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比为 1.28 时,Fenton 试剂氧化金刚烷胺废水的处理效果最好,因此试验选定 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比为 1.28。

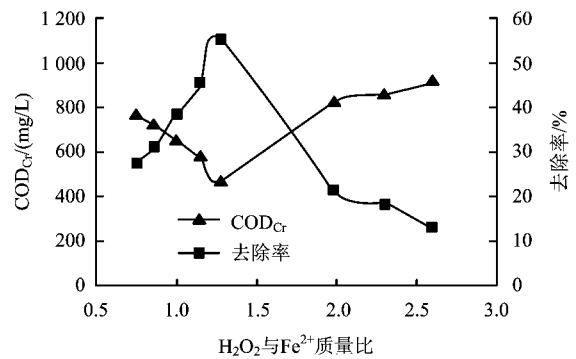


图2 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比对金刚烷胺废水的 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 2 The effect of H₂O₂/Fe²⁺ on the COD_{Cr} removal efficiency of amantadine wastewater

2.2 反应时间的影响

选择 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比为 1.28,设定 H₂O₂ 投加量为 2 000 mg/L,研究反应时间的变化对金刚烷胺废水 COD_{Cr} 去除率的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,在氧化反应开始的 15 min 内,金刚烷胺废水的 COD_{Cr} 降低到 200 mg/L 左右,15 min 后,反应速度明显减慢。这说明由于 Fenton 试剂的氧化作用较强,在 15 min 的时间内完成了从破坏金刚烷胺稳定的环状结构到产生小分子有机物的氧化过程。因此选择反应时间为 15 min。废水的 B/C 随反应时间的增加而升高,反应 15 min 后,金刚烷胺废水的 B/C 增加到 0.1 以上。

2.3 初始 pH 的影响

选择 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 质量比为 1.28,H₂O₂ 投加量为 3 000 mg/L,反应时间为 15 min,调节反应体系的初始 pH,研究金刚烷胺废水的 COD_{Cr} 随 pH 的变化,结果如图 4 所示。

当废水的初始 pH 为 4 时,金刚烷胺废水的 COD_{Cr} 下降较快。这主要是因为羟基自由基是 Fenton 反应关键因素。当 pH 低于 4 时,酸性环境使 H₂O₂ 稳定性增强而不利于羟基自由基的产生;且反应体系中的 H⁺ 与产生的羟基自由基反应生成

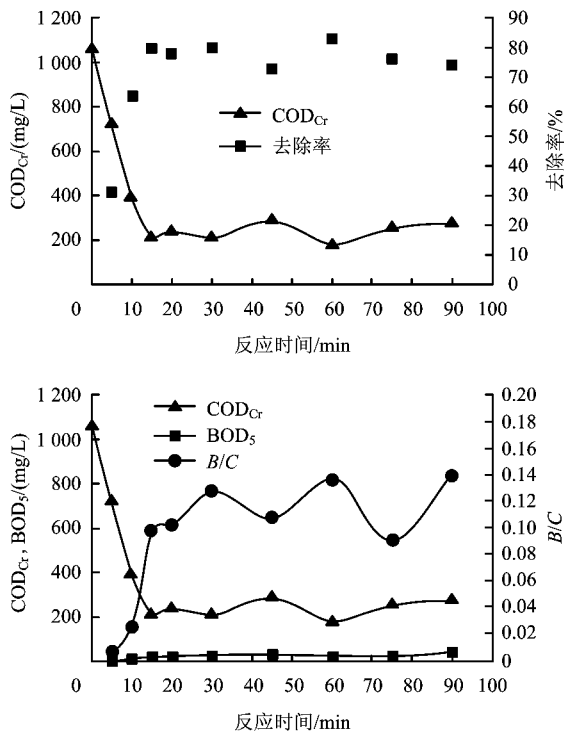


图 3 反应时间对金刚烷胺废水 COD_{Cr} 去除率和 B/C 的影响

Fig. 3 The effect of reaction time on the COD_{Cr} removal efficiency and the B/C ratio of amantadine wastewater

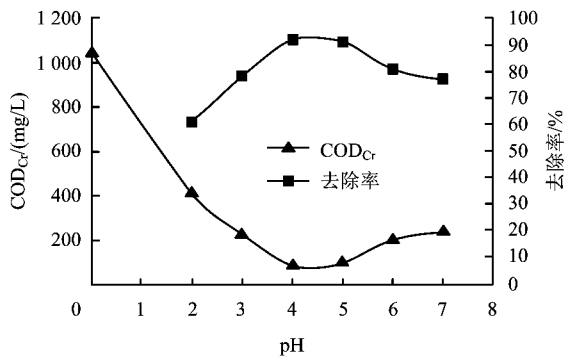


图 4 pH 对金刚烷胺废水 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 4 The effect of pH on the COD_{Cr} removal efficiency of amantadine wastewater

水: $H^+ + \cdot OH \rightarrow H_2O$, 消耗了羟基自由基, 羟基自由基的不足使金刚烷胺的去除率较低。当 pH 高于 4 时, 受过高的 pH 的影响, H_2O_2 分解速度过快, 导致废水中没有充足的羟基自由基氧化有机物^[20], 同时高 pH 也易使反应体系中的 Fe^{2+} 生成 $Fe(OH)^+$ 胶体或 Fe_2O_3 无定形沉淀, 导致反应体系的催化性能下降, 产生的羟基自由基不足以完全氧化有机物。

因此试验的最佳 pH 选择为 4。

2.4 H₂O₂ 投加量的影响

固定 H_2O_2 与 Fe^{2+} 质量比为 1.28, 研究 H_2O_2 的投加量对 COD_{Cr} 变化的影响, 结果如图 5 所示。

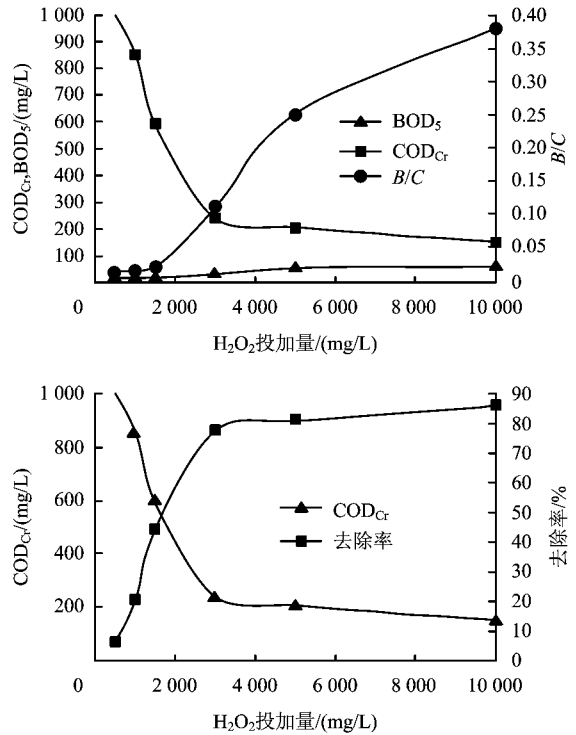


图 5 H₂O₂ 投加量对金刚烷胺废水 COD_{Cr} 去除率和 B/C 的影响

Fig. 5 The effect of H_2O_2 on the COD_{Cr} removal efficiency and the B/C of amantadine wastewater

由图 5 可知, 反应开始时模拟金刚烷胺废水 COD_{Cr} 随着 H_2O_2 投加量的增加而不断降低, 当 H_2O_2 投加量大于 3 000 mg/L 时, 尽管增加了 H_2O_2 投加量, 金刚烷胺废水 COD_{Cr} 的降低不明显。这主要是因为当 H_2O_2 投加量低于 3 000 mg/L 时, 羟基自由基随 H_2O_2 投加量的增加而增加, 这时金刚烷胺废水的 COD_{Cr} 随 H_2O_2 的投加量增加明显下降; 当 H_2O_2 投加量高于 3 000 mg/L 时, 由于 H_2O_2 浓度较高, 导致副反应 $\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$ 产生的 $HO_2\cdot$ 进一步发生 $HO_2\cdot + \cdot OH \rightarrow H_2O + O_2$ 反应, 从而消耗羟基自由基, 使得 COD_{Cr} 去除率缓慢增加^[21]; H_2O_2 投加量过高导致氧化反应的速率降低的另一个原因在于 Fenton 试剂中的 Fe^{2+} 被过剩的 H_2O_2 氧化成 Fe^{3+} , 降低了催化剂 Fe^{2+} 的含量而影响氧化反应进行。由图 5 可知, H_2O_2 投加量在 3 000 mg/L

时, COD_{Cr} 的去除率接近最大值, 而增加 H_2O_2 投加量仅使 COD_{Cr} 的去除率少量增加, 从经济性考虑, 选择 H_2O_2 投加量为 3 000 mg/L。

2.5 Fenton 试剂氧化金刚烷胺废水中间产物分析

在 pH 为 4, H_2O_2 投加量为 3 000 mg/L, H_2O_2 与 Fe^{2+} 质量比为 1.28 的条件下, 测定不同反应时间下 Fenton 试剂氧化金刚烷胺废水后的中间产物。图 6 是在不同反应时间下 Fenton 氧化金刚烷胺的 GC-MS 总离子流图。

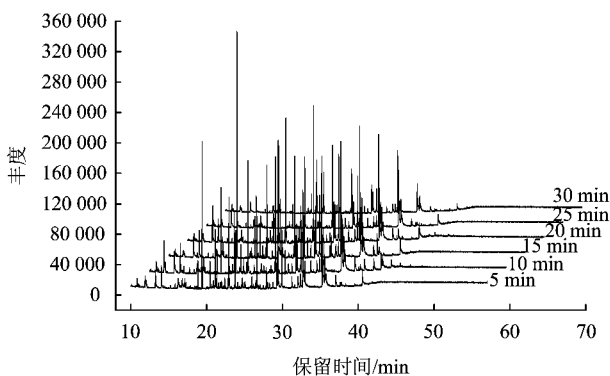


图 6 不同反应时间条件下 Fenton 氧化金刚烷胺的 GC-MS 总离子流图

Fig.6 The TIC profile of amantadine degradation by Fenton reaction over time

从图 6 可以得出, 反应 5 min 后, 金刚烷胺即发生明显降解, 中间产物中没有检出金刚烷胺。5 ~ 20 min, 检出的主要中间产物数保持在 10 种左右, 但中间产物的种类随时间而改变。反应至 30 min, 总离子流图中仅有 4 个较明显的峰存在, 其余中间产物均已基本完全降解。

3 结论

(1) 金刚烷胺废水可以被 Fenton 试剂氧化, 且金刚烷胺废水的 COD_{Cr} 去除率可达 30% ~ 80%。

(2) 当金刚烷胺废水浓度为 500 mg/L 时, Fenton 试剂氧化金刚烷胺废水的最佳反应条件: pH 为 4, H_2O_2 投加量为 3 000 mg/L, H_2O_2 与 Fe^{2+} 的质量比为 1.28。

(3) 在最佳反应条件下, Fenton 试剂氧化金刚烷胺废水的反应进行到 15 min 时, 废水的 COD_{Cr} 的去除率可达到 80% 以上, 反应后废水的 B/C 可提高到 0.1 以上。

(4) 在 Fenton 试剂的作用下, 金刚烷胺得到有

效降解, 在最佳反应条件下, 反应 5 min 后反应体系中没有检出金刚烷胺。

参考文献

- [1] 刘丹, 范子宸, 张瑛, 等. 金刚烷胺及其结构类似物的研究进展[J]. 中国药师, 2009, 12: 1640-1644.
- [2] 互动百科: 金刚烷胺 [EB/OL]. [2011-05-07]. <http://www.hudong.com/wiki/%E9%87%91%E5%88%9A%E7%83%B7%E8%83%BA>.
- [3] 葛孝忠, 应黄慧, 陈晓, 等. 金刚烷类药物的研究进展[J]. 中国医药工业杂志, 2003(11): 49-52.
- [4] 邹倩, 傅金祥, 姜浩, 等. 芬顿氧化法处理含金刚烷胺废水[J]. 能源与环境, 2010(2): 60-61.
- [5] 伏广龙, 徐国想. 芬顿试剂在废水处理中的应用[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8): 133-135.
- [6] 邹倩, 傅金祥, 姜浩. 结晶法处理金刚烷胺废水[J]. 辽宁化工, 2009, 38(12): 861-862.
- [7] 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, 39(1): 27-30.
- [8] USTUN G E, SOLMAZ S K A, MORSUNBUL T, et al. Advanced oxidation and mineralization of 3-indolebutyric acid (IBA) by Fenton and Fenton-like processes[J]. J Hazard Mater, 2010, 180(1/2/3): 508-513.
- [9] 赵启文, 刘岩. 芬顿 (Fenton) 试剂的历史与应用[J]. 化学世界, 2005, 16(5): 319-320.
- [10] 高建平, 王建中, 杨建涛, 等. Fenton 氧化-混凝联合处理橡胶废水研究[J]. 环境研究与监测, 2009, 22(1): 19-23.
- [11] 张天永. 光催化合成萘酚的研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [12] 豆子波. Fenton 及类 Fenton 试剂深度处理制药废水的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [13] 王方园, 叶群峰, 郭婷, 等. Fenton-UASB-A/O 工艺处理医药化工中间体生产废水实例[J]. 给水排水, 2010, 36(4): 64-66.
- [14] Annual subject index [J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts, 1996, 33: B1-B62.
- [15] ROZAS O, CONTRERAS D, MONDACA M A, et al. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions [J]. J Hazard Mater, 2010, 177(1/2/3): 1025-1030.
- [16] 刘英艳, 刘勇弟. Fenton 氧化法的类型及特点[J]. 净水技术, 2005, 24(3): 51-54.
- [17] 武洁, 王大为, 何志强. LC-MS/MS 法测定人血浆中的金刚烷胺浓度及其药动学[J]. 中国临床药理学杂志, 2008(2): 109-111.
- [18] 张铁华, 韩学静, 冯砚明. 非水电位滴定法测定盐酸金刚烷胺的含量[J]. 中国药事, 2010, 24(10): 1008-1009.
- [19] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [20] HADDOU M, FLORENCE B M, MAURETTE M T, et al. Oxidative degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by the Fenton and photo-Fenton processes: kinetics, mechanisms, and evidence for the substitution of H_2O_2 by O_2 [J]. Helvetica Chimica Acta, 2010, 93: 1067-1800.
- [21] 田依林, 李明玉, 马同森, 等. Fenton 试剂氧化水中芳香族化合物的机理[J]. 污染防治技术, 2003, 16(1): 12-15. >