文章编号:1673-1549(2019)03-0020-07　　DOI:10.11863/j.suse.2019.03.04

吸附-泡沫分离法联用技术处理含十二烷基苯磺酸钠废水

苏桂萍, 向　瑾, 郑汶江, 邹　伟, 颜　杰

(四川轻化工大学化学工程学院, 四川　自贡　643000)

摘　要:利用吸附法改进泡沫分离工艺,用于处理含十二烷基苯磺酸钠的废水。结合吸附法与泡沫分离法,以 $CaCO_3$ 粉末为吸附剂,对废水进行鼓泡,经此处理后废水中重铬酸盐指数降至 20 mg/L 以下,达到了国家排放标准。考察固-液($CaCO_3$-废水)比、pH 值、分离时间、吸附剂颗粒大小等因素对处理效果的影响,优化实验参数。结果表明,当固液比为 1∶283、pH 为 8、吸附剂粒径小于 50 um、处理时间为 120 min 时,去污效果最佳,CODcr 去除率为 87.51%,SDBS 去除率为 78.41%。此外,运用该法对含 NPEO 废水进行净化处理,其 CODcr 和 NPEO 的去除率分别为 84.25% 和 73.45%。结果表明吸附-泡沫分离法联用技术对阴离子及非离子表面活性剂均具有良好的处理效果,应用前景广阔。

关键词:废水;十二烷基苯磺酸钠;吸附法;泡沫分离法;阴离子表面活性剂

中图分类号:O633.2　　**文献标志码**:A

引　言

十二烷基苯磺酸钠(Sodium Dodecylbenzene Sulfonate,SDBS)是一种重要的阴离子表面活性剂,由于具有起泡性好、性能稳定、价格低廉等优势而在洗涤行业中大量使用,其产量约占合成洗涤剂总产量的 90% 以上[1]。虽然 SDBS 属于直链型烷基苯磺酸钠(Linear Alkylbenzene Sulfonate,LAS),能够被微生物降解,但降解周期长,且具有一定的生物毒性[2]。此外 SDBS 在水面易形成泡沫[3],阻碍水体自净化,与土壤接触后,能改变土壤胶体的物化性质,严重影响农作物生长[4]。大量 LAS 类表面活性剂废水的直接排放会造成严重的环境问题,在我国污水综合排放标准中将 LAS 列为第二类污染物[5]。

目前,处理 LAS 废水的方法有生物降解法[6-7]、物理法[8-9]、膜分离法[10]、吸附法[11]、超声波降解法[12]、微电解法[13]和催化氧化法[14]。生物降解法是利用具有降解能力的微生物进行降解,适用范围广,但去除效率低,且降解不彻底会造成第二次污染;物理法主要分为泡沫分离法和絮凝沉淀法,泡沫分离法操作简单、耗能低,但是对化学需氧量(Chemical Oxygen Demand,COD)去除率不高;絮凝沉淀法效果好、成本低、工艺成熟,一般作为

收稿日期:2019-04-26

基金项目:四川省重大研发项目(17ZDYF3057;17CXTD0017)

作者简介:苏桂萍(1993-),女,四川南充人,硕士生,主要从事特种污水处理方面的研究,(E-mail)1522669413@qq.com

通信作者:邹　伟(1982-),男,四川南充人,博士,主要从事清洁生产新技术开发方面的研究,(E-mail)zwsinper0813@163.com

处理高浓度表面活性剂废水的预处理工艺,缺点是用量大,占地面积大,并产生大量废渣与污泥[15];膜分离法利用膜的高渗透选择性来分离溶液中的溶质和溶剂,耗能少、效率高,但是膜易被污染导致操作费用高;吸附法是利用多孔性固体物质来吸收分离水中污染物,具速度快、稳定性好的有点,但需要大量的吸附剂,成本高;超声波降解法是利用水在超声波周期性的压缩稀疏作用下产生的"声空化"现象降解有机物,一般作为辅助技术来用;微电解技术是处理高浓度有机废水的理想工艺,又称内电解法,是在不通电的情况下,利用填充在废水中的微电解材料所产生的 1.2 V 电位差对废水进行电解处理,以达到降解有机污染物的目的,但是它只适用于电导率较小的废水;催化氧化法效率高但耗能大,成本也高。

处理 LAS 废水的方法虽然较多,但是这些单一的方法都存在一些缺点[16],因此,近年有学者提出表面活性剂废水处理的主要发展方向是联合处理技术,即把基于不同原理的技术进行组合。如文晨等人[17]提出耦合还原-萃取单元技术,将金属还原法和萃取法巧妙地耦合,有效地降低了水中 Hg^{2+} 浓度、COD 和色度,该法具有投资少、流程短、易控制等优点;Lopez-Lope Z C 等[18]通过紫外光照射来增加废水中的自由基,提高了反应速率,弥补了单独使用 Fenton 法带来的处理时间长、成本高的缺点,显著提高了有机废水的降解效率,降低了处理成本。

泡沫分离技术是一种利用表面活性剂的界面性质与气泡吸附作用来分离物质的分离技术,具有设备简单、处理量大、可连续化操作等优点而成为当今处理表面活性剂废水的常用技术。王超等[19]研制的多级泡沫分离装置,可在一次分离过程中进行三次泡沫分离,极大地提高了分离效率;HUANG D 等[20]用倾斜的泡沫分馏塔有效地分离了邻苯二酚与苯酚;SHI M 等[21]利用三级泡沫分离技术在高浓度 SDBS 废水中实现 SDBS 的有效回收;WANG L 等[22]改进了泡沫分离柱,提高了大豆乳清废水中蛋白质的回收率。

$CaCO_3$ 无臭、无味、基本不溶于水、溶于酸,是一种价格低廉、产量高的无机化合物,被应用到各个行业[23]。在联合技术思维方式的启迪下,本研究以 $CaCO_3$ 颗粒为吸附材料,结合运用泡沫分离法和吸附法,对含阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的模拟废水进行了处理,探究了吸附材料加入量、废水 pH 值和材料粒度等因素对废水中的 CODcr 值和 SDBS 浓度的影响,以期为吸附-泡沫分离法在水体表面活性剂污染治理的应用中提供一定的数据参考。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

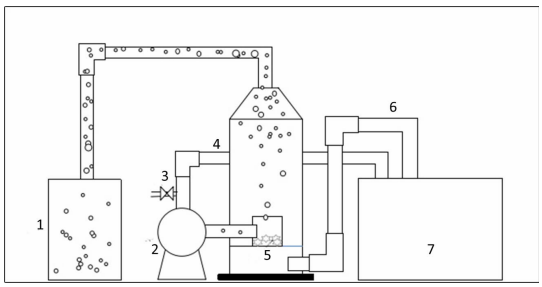
SDBS、98% 浓硫酸、硫酸汞、硫酸银、七水合硫酸亚铁,均为 AR 级,产自国药集团化学试剂有限责任公司;硫酸亚铁铵、1,10-菲啰琳,均为 AR,产自天津市富晨化学试剂厂;XAD-4 大孔吸附树脂(北京百灵威科技有限公司);壬基酚聚氧乙烯醚(AR,成都润泽本土化工有限公司);碳酸钙(AR,成都市科龙化工试剂厂);重铬酸钾(GR,国药集团化学试剂有限责任公司)。

BM-E5 型蛋白质分离器(Bubble-Magus);DH-2000-BAL 型紫外-可见光分光光度计(Ocean Optics);RE-52AA型恒温鼓风干燥器(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);JM-B20002 型电子天平(诸暨市超泽衡器设备有限公司);AR1140 型分析天平(梅特勒—托利多仪器有限公司);ACS-30 型计价电子秤(永康市珠江衡器有限公司)。

1.2　实验方法

实验装置如图 1 所示。

分别称取 SDBS 0.8500 g 和自来水 17.000 kg,配成一定浓度的模拟废水。将废水倒入集水池中,用烧杯取 500 mL 废水进行紫外扫描[24]和 CODcr 检测[25],SDBS 浓度记为 C_1,CODcr 值记为 B_1。将集水池中的废水通过离心泵抽进装有 $CaCO_3$ 粉末颗粒的鼓泡机中,鼓泡一段



注:1 - 泡沫收集箱;2 - 泵;3 - 进气阀;4 - 进水管;
5 - 吸附材料;6 - 出水管;7 - 集水池。

图 1 实验装置示意图

时间后,将净化后的水称量,记录下余水质量,并用另一个干净的烧杯收集净化水 500 mL 左右,用长颈漏斗过滤,用 100 mL 容量瓶装取滤液,进行紫外光的扫描和 CODcr 检测,此时 SDBS 的浓度记为 C_2,CODcr 值记为 B_2。

SDBS 的去除率(R_1)由公式(1)计算:

$$R_1(\%) = (C_1 - C_2)/C_1 \times 100\% \quad (1)$$

CODcr 的去除率(R_2)由公式(2)计算:

$$R_2(\%) = (B_1 - B_2)/B_1 \times 100\% \quad (2)$$

两者的去除率越大表明废水净化效果越好,将测量值与国家污水排放标准进行对照,确认是否达标,当净化水质中 SDBS 浓度小于 20 mg/L,CODcr 值小于 120 mg/L时,就达到了国家污水排放三级标准。

改变实验条件,如吸附材料添加量、废水 pH 值、吸附材料的粒度大小、分离时间等条件,研究这些因素对废水净化效果的影响,探究废水净化效果的变化规律。

2 结果与分析

2.1 固液比对废水净化效果的影响

有研究表明废水中吸附材料的加入量会影响表面活性剂在固体吸附材料表面的吸附程度从而影响材料表面的润湿性[26],因此,固液比对于 SDBS 的脱除效果来说至关重要。实验考察了吸附材料 $CaCO_3$ 与废水的比(g/mL)对净水性能的影响,结果如图 2 所示,曲线 A 为 CODcr 去除率;曲线 B 为 SDBS 去除率。

从图 2 可知,CODcr 和 SDBS 去除率均随固液比的

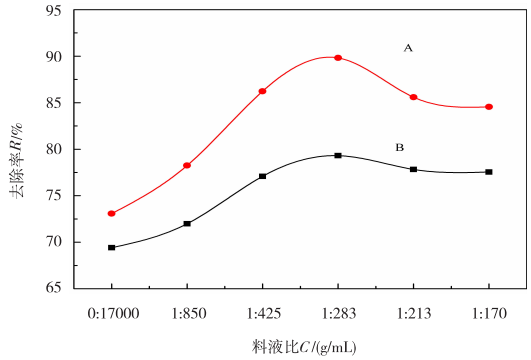


图 2 固液比对废水净化效果的影响

增加而升高,固液比为 1∶283 的附近达到最大值,随后两者均逐渐降低,在 $CaCO_3$ 添加量达到 80 g 以后渐渐趋于平衡;当吸附材料 $CaCO_3$ 用量由 0 g 增加到 20 g 时,去除率增加缓慢,这是由于吸附材料用量较低时,与相对过量的表面活性剂作用,易使吸附在固体颗粒表面的 SDBS 发生有机缔并形成双电层,从而不利于附在气泡上;CODcr 去除率始终大于 SDBS 去除率,这可能是因为实验所用的水是自来水,其中含有的机物与 SDBS 发生了疏水缔和,随后附着在气泡上被带出液面所致,由此说明该工艺在净化水中的表面活性剂的同时,对其他的有机物也有一定的净化作用。综合考虑吸附剂成本和吸附效率,选择固液比为 1∶283 进行后续实验。

2.2 分离时间对废水净化效果的影响

改变分离时间主要是为了测定吸附极限值和确定吸附平衡的时间。在进气阀全开,液料比为 1∶283 时,设置不同的分离时间,并在每个时间点取样测试,考察了分离时间对废水净化效果的影响,结果如图 3 所示。

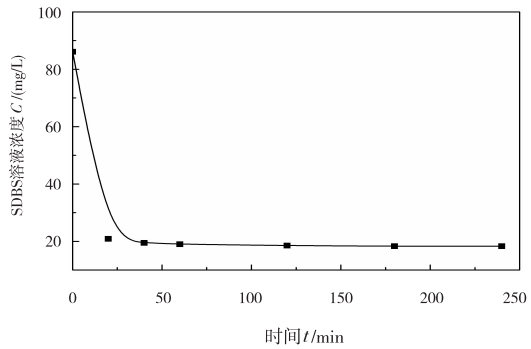


图 3 分离时间对 SDBS 去除效果的影响

从图 3 可知,0 min ~ 20 min 时,随分离时间的增加,SDBS 浓度急剧下降,20 min ~ 120 min 时,SDBS 浓度降低缓慢,120 min 后,浓度降到极限值,趋于平衡,此时废水中重铬酸盐指数降至 18.5 mg/L,低于国家对生活污水的排放标准 20 mg/L,这一结果与王超等人[19]的研究相似。其原因是反应进行一段时间后,反应达到平衡,废液中的表面活性剂浓度很低,难形成泡沫或者形成的泡沫不稳定易破碎,导致不能继续分离出表面活性剂。由此可见该工艺处理废水的最佳分离时间约为 120 min。

2.3　碳酸钙粒度大小对废水净化效果的影响

粒度大小影响着固体颗粒的比表面积,颗粒越小,比表面积越大,表面活性剂可以吸附的位点也就越多。在其他条件不变的情况下,分别用 200 目(50 um ~ 74 um)和 300 目(<50 um)的吸附材料进行实验,考察吸附材料颗粒大小对废水净化效果的影响,实验结果见表 1。

表 1　吸附材料粒度大小对废水净化效果的影响

粒度大小 L/um	SDBS 去除率 R_1/%	CODcr 去除率 R_2/%
50 ~ 74	76.260	82.438
<50	77.926	86.648

从表 1 可知,吸附材料粒径小于 50 um 时,SDBS 和 CODcr 去除率比粒径为 50 um ~ 74 um 时的提高 1% ~ 5% 左右,其原因是粒径小于 50 um 的材料,其比表面积大于粒径为 50 um ~ 74 um 的材料,表面活性剂在固体表面的吸附位点增加造成的。

2.4　初始 pH 对废水净化效果的影响

废水 pH 值是影响泡沫分离的重要因素,它不仅影响吸附剂颗粒表面的电荷,还影响气泡表面的电荷及其稳定性[27]。pH 对废水净化效果的影响如图 4 所示,曲线 C 为 CODcr 去除率,曲线 D 为 SDBS 去除率。

从图 4 可知,CODcr 与 SDBS 去除率都随 pH 值的增大而先上升后下降,在 pH 为 8 左右达到最大值,分别为 87.51% 和 78.41%。其原因是:$CaCO_3$ 颗粒表面的原子具有不饱和键而倾向于在水中与离子配位,发生表面羟基化,即表面 Ca 原子以 Ca-OH 形式存在,当溶液 pH 值大于 $CaCO_3$ 颗粒的等电点(Isoelectric Point, pI)时,Ca-OH释放 H^+ 转化为 CaO^-,使粒子表面带负电;溶液 pH 值小于等电点 pI 时,Ca-OH 与水中的 H + 结合成为 $Ca\text{-}OH^{2+}$,使粒子表面带正电;当溶液 pH 等于等电点 pI 时,$CaCO_3$ 颗粒表面 Ca-OH 结合或释放的 H^+ 等量,使粒子表面静电荷为零,配位结合的水最少,即亲油化度最高[28-29];而纯水中 $CaCO_3$ 的等电位点约为 8.7[30],所以当 pH 值小于 8.7 时,$CaCO_3$ 颗粒的表面带上正电荷,有利于阴离子表面活性剂的吸附,另一方面阴离子表面活性剂在中性或微碱性条件下的发泡性最强[31],因此曲线在 pH 为 8 的附近出现峰值,此时废水中 CODcr 的去除率最高。

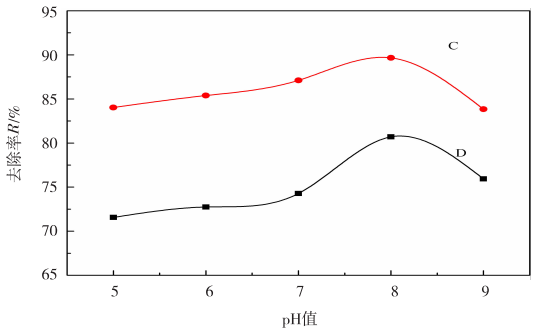


图 4　pH 对废水净化效果的影响

2.5　$CaCO_3$ 对不同类型表面活性剂的去除效果

不同固液比条件下,吸附材料 $CaCO_3$ 对离子型表面活性剂 SDBS 和非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(Nonylphenol Polyethoxylates, NPEO)的去除效果如图 5 所示,曲线 E_1 为 SDBS 去除率;曲线 E_2 为 SDBS 溶液中的 CODcr 去除率;曲线 F_1 为 NPEO 去除率;曲线 F_2 为 NPEO 溶液中的 CODcr 去除率。

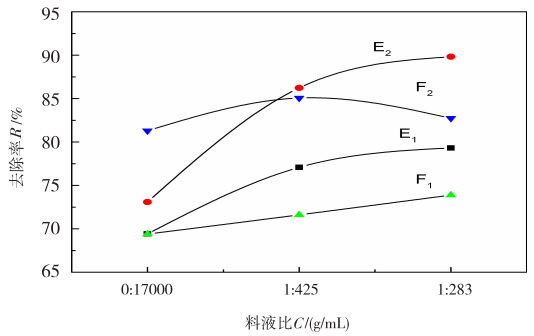


图 5　$CaCO_3$ 对不同类型表面活性剂的去除效果

从图 5 可知,未添加 $CaCO_3$ 时,NPEO 废水中的 CODcr 去除率高于 SDBS 废水,但两者相差不大;加入适量的 $CaCO_3$ 颗粒后,NPEO 废水中 CODcr 和 NPEO 去除率分别为 84.25% 和 73.45%,但低于 SDBS 废水中 CODcr 和 SDBS 去除率。其原因是 NPEO 的分子结构中含有环氧乙烷基和羟基,容易在分子间形成氢键[30],使 NPEO 大分子在气—液界面做定向排列,易形成气泡,所以非离子表面活性剂 NPEO 在自来水中的稳定性和起泡性更好,其抗硬水能力要强于离子型表面活性剂 SDBS,然而当加入一定量的 $CaCO_3$ 后情况出现了逆转,这是因为 SDBS 在水溶液中电离出的 SO_3^- 除了与 $CaCO_3$ 颗粒表面的羟基发生氢键联结[32],还会与 Ca^{2+}、$CaHCO_3^+$、$CaOH^+$ 等发生等组分反应生成脂肪酸钙沉淀物,包敷在碳酸钙粒子表面,使其表面性质由亲水变成亲油[28],从而利于 $CaCO_3$ 颗粒逃向气泡或者附在气泡表面上。从图 5 还可知,废水中的 NPEO 去除率随着固液比的增加而直线增加,说明该工艺对于净化 NPEO 废水也有效果。

3 结 论

采用吸附-泡沫法联用技术,以 $CaCO_3$ 颗粒作为固体吸附材料,对阴离子表面活性剂 SDBS 的模拟废水进行净化处理,研究了吸附材料添加量、废水 pH 值、吸附材料粒度、分离时间等因素对废水净化效果的影响,并与非离子表面活性剂 NPEO 的模拟废水的净化处理结果进行了比较。实验结果发现:

(1)当固液比($CaCO_3$:废水)为 1∶283,pH 为 8,吸附剂粒径小于 50 um,分离时间为 120 min 时,废水净化效果最佳,SDBS 去除率为 78.74%,CODcr 去除率为 87.51%。

(2)该方法也可用于废水中非离子表面活性剂 NPEO 的脱除,废水中的 NPEO 去除率随着 $CaCO_3$ 固液比的增加而直线增加,其 CODcr 和 NPEO 的去除率分别为 84.25% 和 73.45%,不过低于 SDBS 废水中 CODcr 和 SDBS 去除率。

研究结果表明吸附-泡沫法联用技术不仅适用于离子型表面活性剂的去除,也适用于非离子表面活性剂的去除,对于水体中表面活性剂的去污具有广阔的应用前景。

参 考 文 献:

[1] 王君,潘志军,张朝红,等.普通锐钛型 TiO_2 催化超声降解十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的研究[J].环境科学研究,2006,19(3):81-87.

[2] 刘庆都,章健.十二烷基苯磺酸钠的微生物降解[J].环境科学研究,1998,11(1):63-64.

[3] OTHMAN M Z,DING L Q,et al.Effect of anionic and non-ionic surfactants on activated sludge oxygen uptake rate and nitrification[J].International Journal of Civil and Environmental Engineering,2010,2(4):196-202.

[4] 王宝辉,张学佳,纪巍.表面活性剂环境危害性分析[J].化工进展,2007,26(9):1263-1268.

[5] 国家技术监督局.污水综合排放标准:GB 8978-2017[S].北京:中国标准出版社,2017.

[6] 刘庆都,章健.十二烷基苯磺酸钠的微生物降解[J].环境科学研究,1998,11(1):63-64.

[7] LUKASZ C,MIKOLAJ O,BOGDAN W,et al.Adsorption of sodium dodecyl benzene sulphonate (SDBS) on Candida maltosa EH 15 Strain:influence on cell surface hydrophobicity and n-alkanes biodegradation[J].Water Air and Soil Pollution,2009,196(1-4):345-353.

[8] BELTRÁN-HEREDIA J,SÁNCHEZ-MARTÍN J,FRUTOS-BLANCO G.Schinopsis balansae tannin-based flocculant in removing sodium dodecyl benzene sulfonate[J].Separation & Purification Technology,2009,67(3):295-303.

[9] 练文标,潘凤开.化学混凝沉淀处理阴离子表面活性

剂废水的研究[J].广东化工,2017,44(19):136-137.

[10] TU Z,DING L,FRAPPART M,et al.Studies on treatment of sodium dodecyl benzene sulfonate solution by high shear ultrafiltration system[J].Desalination,2009,240(1-3):251-256.

[11] 梁文玉,葛明桥,李永贵,等.十二烷基苯磺酸钠在纳米 $CaCO_3$ 表面的吸附[J].纺织学报,2007,28(12):72-75.

[12] MANOUSAKI E,PSILLAKIS E ,KALOGERAKIS N,et al.Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation[J].Water Research,2004,38(17):3752-3759.

[13] 董晓清,李继,邵培兵.微电解处理含十二烷基苯磺酸钠废水的研究[J].环境工程,2014,32(s1):23-27.

[14] MÉNDEZ-DÍAZ J,SÁNCHEZ-POLO M,RIVERA-UTRILLA J,et al.Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals[J].Chemical Engineering Journal,2010,163(3):300-306.

[15] 冯辉霞,张娟,张婷.表面活性剂废水处理技术应用研究进展[J].应用化工,2011,40(10):1828-1832.

[16] 殷海龙,王日华.表面活性剂废水对环境的污染及其处理技术[J].日用化学品科学,2010,33(5):29-31.

[17] 文晨,郭静,郑晓冬,等.预处理高浓度汞的蒽醌中间体废水新方法:201510664502[P].2016-02-03.

[18] LOPEZ-LOPE Z C,MARTÍN-PASCUAL J,MARTÍNEZ-TOLEDO M V,et al.Kinetic modelling of TOC removal by H_2O_2/UV,photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis processes to treat dye-containing wastewater [J].International Journal of Environmental Science & Technology,2015,12(10):3255-3262.

[19] 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.

[20] HUANG D,LIU W,WU Z,et al.The separation of catechol and phenol with each other by two-stage batch foam fractionation[J].Chemical Engineering Journal,2016,308:683-691.

[21] SHI M,WU Z L.A novel three-stage foam separation technology for recovering sodium dodecylbenzene sulfonate from its wastewater[J].Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2016,63:1-5.

[22] WANG L ,WU Z ,ZHAO B ,et al.Enhancing the adsorption of the proteins in the soy whey wastewater using foam separation column fitted with internal baffles[J].Journal of Food Engineering,2013,119(2):377-384.

[23] 郝丽丽.纳米碳酸钙的表面改性及对 Cu^{2+} 吸附性能的研究[D].西安:西安电子科技大学,2017.

[24] 李大军,贺惠,周立.紫外吸收光谱法测定废水中SDBS 的实验研究[J].广东化工,2016,43(20):149-151.

[25] 中华人民共和国环境保护部.水质化学需氧量的测定重铬酸盐法:HJ 828-2017[S].北京:中国环境出版社,2017.

[26] 颜肖慈,罗明道.界面化学[M].北京:化学工业出版社,2004:137-191.

[27] JIANG C,WU Z,LI R,et al.Technology of protein separation from whey wastewater by two-stage foam separation[J].Biochemical Engineering Journal,2011,55(1):43-48.

[28] 王国宏,李定或.纳米 $CaCO_3$ 的表面改性研究[J].涂料工业,2005,35(11):10-13.

[29] 裘锋,陈烨璞.用于碳酸钙表面改性的改性剂的研究进展[J].化工矿物与加工,2004,33(6):3-6.

[30] 张立新.不同分散条件下重质碳酸钙的分散机制[J].安徽化工,2017,43(4):38-39.

[31 STUBENRAUCH C,HAMANN M ,PREISIG N,et al.On how hydrogen bonds affect foam stability[J].Advances in Colloid and Interface Science,2017,247:435-443.

[32] 李荣喜,许第发,杨春平,等.粉煤灰处理阴离子表面活性剂废水及机理研究[J].工业安全与环保,2012,38(1):6-8.

Adsorption-foam Separation Combined Technology for the Treatment of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate Containing Wastewater

SU Guiping, *XIANG Jin*, *ZHENG Wenjiang*, *ZOU Wei*, *YAN Jie*

(School of Chemical Engineering,Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The foam separation process is improved by an adsorption method for treating wastewater containing SDBS. Combined with the adsorption and foam separation method, the $CaCO_3$ powder is used as the adsorbent to bubble the wastewater. After this treatment, the dichromate index of the wastewater drops below 20 mg/L, which reach to national emission standard. The effects of solid-liquid ($CaCO_3$-wastewater) ratio, pH value, separation time, particle size of adsorbent on the treatment effect are investigated, and the experimental parameters areoptimized. The results show that when the solid-liquid ratio is 1∶283, the pH is 8, the adsorbent particle size is less than 50 um, and the treatment time is 120 min, the decontamination effect is the best, and the removal rate of CODcr is 87.51%, and that of SDBS is 78.41%. In addition, the NPEO-containing wastewater is purified by this method, and the removal rates of CODcr and NPEO are 84.25% and 73.45%, respectively. The results show that the adsorption-foam separation method has good treatment effects on anionic and nonionic surfactants, and has broad application prospects.

Key words: anionic surfactant; sodium dodecyl benzene sulfonate; adsorption method; foam separation