

表面活性剂废水处理技术进展

刘永江, 王 丹, 王升军, 王永江
(前进农场街道办, 建三江 156331)

摘要: 介绍了表面活性剂废水的来源、特点及其对环境的危害, 阐述了表面活性剂废水处理中几种常用技术, 并对各类方法的应用进行分析和评价。表面活性剂废水处理得好坏直接关系到自然生态环境、人类健康和经济持续发展, 社会各界对表面活性剂废水的处理极为关注, 它是一项难度极大的技术课题。

关键词: 表面活性剂; 废水; 处理技术

中图分类号: X 52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-2767(2007)05-0097-03

Advance in Treating Waste Water Containing Surfactants

LIU Yong-jiang, WANG Dan, WANG Sheng-jun, WANG Yong-jiang
(Subdistrict office of Qianjin Farm, Jiansanjiang 156331)

Abstract: The sources and peculiarities of surfactant waste water were briefly reviewed in this paper. Several common treatment techniques were presented and evaluated. The waste water containing surfactants caused enormous harm for natural resources. Although more works were done, it was still a difficult problem to solve.

Key words: surfactant; waste water; treatment techniques

表面活性剂是一类加入很少量就能使表面张力降低的有机化合物, 具有良好的洗涤、润湿、乳化及增溶等特性, 在人们日常生活中得到了广泛的应用。在使用过程中, 大量含表面活性剂废水不可避免地排入自然界, 其在环境中的大量存在会对生态系统造成严重的危害, 表面活性剂废水的处理对于保护资源, 保持生态平衡, 促进经济发展, 都具有重要意义。

1 废水中表面活性剂的来源及特性

表面活性剂用途较多, 几乎涉及到家庭生活、工农业生产的各个方面, 废水来源较广, 如家庭厨房废水、酒店宾馆废水、洗衣房废水中均含有阴离子表面活性剂(LAS), 洗涤、化工、纺织等行业也产生大量含表面活性剂的废水。生活废水中成分复杂, 废水中除了含有表面活性剂和其乳化携带的胶体污染物外, 还含有助剂、漂白剂和油类物质等。废水一般偏碱性, pH 约为 8~11, 废水中表面活性剂含量有的高达 1 000 mg · L⁻¹, 如洗毛废水, 有的只有十几

mg · L⁻¹, 如洗浴废水; COD 值差异也很大, 从几百到几万甚至十几万^[1]。

2 表面活性剂对环境的生态效应

当表面活性剂的浓度达到 1mg · L⁻¹ 时, 水体就可能出现持久性泡沫, 这些大量不易消失的泡沫在水面形成隔离层, 减弱了水体与大气之间的气体交换, 致使水体发臭。表面活性剂废水大量排入水体环境中, 为使其生物降解还会导致水中溶解氧和矿物质的耗竭, 尤其含氮、磷的表面活性剂会造成水体富营养化^[2]。用含表面活性剂的水灌溉农田, 会使农作物的叶慢慢卷曲, 根逐渐变得细而短, 根表皮出现棕色小斑点的老化现象, 农作物的产量受到严重影响^[3]。表面活性剂在土壤上的吸附能够显著地改变土壤的物理化学性质, 其较低浓度就会降低土壤—水的界面张力, 导致原有颗粒可湿性的增加, 相应的土壤聚集体失去稳定性^[4]。

表面活性剂引起的急性毒性最终会导致细胞膜

收稿日期: 2007-03-31

第一作者简介: 刘永江(1981-), 男, 黑龙江省双鸭山人, 学士, 助理农艺师, 主要从事绿化工作。Tel: 13664593039; E-mail: zxjdqi@163.com.

的通透性增加,物质外渗,细胞结构逐渐解体。徐立红^[5]研究发现家用洗涤剂在极低浓度下就会对鱼鳃 ATP 酶有明显抑制作用,而且家用洗涤剂溶液存放一段时间后对鲫鱼苗的急性毒性和对鲫鱼鳃 ATP 酶的抑制作用无明显降低,因此认为含有大量家用洗涤剂的生活污水排放到自然水体中后将对水生动物产生持续的有害影响。

3 生活废水中表面活性剂处理技术

表面活性剂废水的处理既要去除废水中的大量表面活性剂,同时也要考虑降低废水的 COD 和 BOD 等。不同类型的表面活性剂废水要采用不同的处理方法,目前国内外对于表面活性剂废水主要有以下几种处理技术:

3.1 泡沫分离法

泡沫法是发展比较早、并已经有了初步应用的一种物理方法,是在含有表面活性剂的废水中通入空气而产生大量气泡,使废水中的表面活性剂吸附于气泡表面而形成泡沫,泡沫上浮升至水面富集形成泡沫层,除去泡沫层即可使废水得到净化。研究表明,用微孔管布气,气水比 6 : 1 ~ 9 : 1,停留时间 30 ~ 40 min,泡沫层厚度 0.3 ~ 0.4 m,此时泡沫分离对废水中 LAS 的去除率可达 90% 以上。宋沁^[9]表明当进水 LAS 低于 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,经处理后的出水 $\text{LAS} < 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,LAS 平均去除率 $> 90\%$ 。韦帮森^[7]采用泡沫分离技术在 10 d 连续运行中,进水 COD 平均浓度 $783.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水 COD 平均浓度为 $49.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD 平均去除率为 93.5%,出水做鼓泡试验无泡沫产生,说明表面活性剂浓度小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,处理效果好。泡沫分离法尤其是适用于较低浓度情况下的分离。但泡沫分离法对表面活性剂废水的 COD 去除率不高,需要与其他方法联合使用^[8]。

3.2 吸附法

吸附法是利用吸附剂的多孔性和大的比表面积,将废水中的污染物吸附在表面从而达到分离目的。常用的吸附剂有活性炭、吸附树脂、硅藻土、高岭土等。常温下对表面活性剂废水用活性炭法处理效果较好,活性炭对 LAS 的吸附容量可达到 $55.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,活性炭吸附符合 Freundlich 公式^[9]。但活性炭再生能耗大,且再生后吸附能力亦有不同程度的降低,因而限制了其应用。天然的粘土矿物类吸附剂货源充足、价廉,应用较多,为了提高吸附容量和吸附速率,对这类吸附剂研究的重点在于吸附性能、加工条件的改善和表面改性等方面^[10]。吸附法优点是速度快、稳定性好、设备占地小,主要缺点

是投资较高、吸附剂再生困难、预处理要求较高。

3.3 混凝法

混凝反应不仅能去除废水中胶体颗粒和吸附在胶体表面上的表面活性剂,还能与溶解在水相中的表面活性剂形成难溶性的沉淀。常用于表面活性剂废水处理的混凝剂有铁盐、铝盐及其聚合物和各种有机混凝剂。丁娟^[11]研究了三氯化铁、硫酸铝、聚合氯化铝对表面活性剂废水的混凝效果,指出聚合氯化铝为处理表面活性剂废水循环利用的最佳混凝剂。混凝法虽然处理成本低、工艺成熟,但其占地面积大、药剂用量大,并产生大量废渣与污泥,要常与其它的处理方法联合使用才能达到完全去除的目的,一般作为处理高浓度表面活性剂废水的预处理。宋爽^[12]利用混凝法预处理了洗涤剂生产废水中大量的 SS、油脂类物质及表面活性剂,具有较好的效果,对保证后续处理达标有重要作用。

3.4 膜分离法

膜分离法指利用膜的高渗透选择性来分离溶液中的溶剂和溶质。常应用膜分离技术有反渗透、超滤、微滤、电渗析和纳滤,其中超滤膜和纳滤膜对表面活性剂废水有很好的处理效果。膜分离法效率高、能耗小,但膜易污染,清洗困难,操作费用高。王锦^[13]利用聚丙烯、聚丙烯腈和聚砜 3 种不同材质超滤膜处理洗涤污水,发现聚丙烯腈膜较优,能有效去除了水中浊度、悬浮物、油脂等污染物,一定程度保留了游离阴离子表面活性剂,长期循环洗涤对衣物的白度无不良影响。薛罡^[14]令洗浴废水经微絮凝纤维过滤—超滤组合工艺处理后,使原水中超标的 COD、浊度、LAS 得到有效降低,而且工艺流程简单、占地面积小、运行操作简易,实现了洗浴废水的简易物化处理法。膜分离的关键是寻找高效高渗透膜和提高处理量,并解决好膜污染问题。近年来膜生物反应器污水处理技术发展较快,它是将膜分离技术中的膜组件与污水生物处理工程中的生物反应器相结合的新型技术,目前对 LAS 废水的处理正处在小试阶段。这种技术综合了膜分离和生物处理技术的优点,在废水回用方面是极具有发展前景的处理技术。

3.5 催化氧化法

催化氧化法是对传统化学氧化法的改进与强化。常用的 Fenton 处理法就是催化氧化法的一种,属均相氧化法,处理时,如果铁盐浓度较高,则 LAS 的去除主要靠絮凝作用;浓度低时,则主要靠氧化作用而去除。近年出现了多相催化氧化法和光催化氧化法。王效成^[15]等用多相催化氧化法处理 COD 为 $840 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、LAS 为 $360 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的废水,处理后

COD 去除率为 84.8%,LAS 去除率为 88.3%,去除率随反应温度升高而降低,pH 的变化对去除率没有影响。光催化氧化法是在光与催化剂的作用下,利用反应过程中产生的 HO^\bullet 等自由基离子来氧化分解表面活性剂的。单建国^[16]以 TiO_2/GAC 作光催化剂,用太阳光作光源对洗涤剂模拟废水进行光催化降解。结果表明,1 g TiO_2/GAC 可将 120 mg 左右、起始质量浓度为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LAS 降至 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。光催化降解速率与表面活性剂的分子结构、离子电荷、吸附性能有很大关系。研究发现,表面活性剂分子中芳环部分比烷基链或烷氧基更易受到 $\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{OOH}$ 的攻击而实现断链降解,芳香族衍生物比脂肪族衍生物易于光催化降解,在相同条件下光催化降解速率一般为阴离子型>非离子型>阳离子型^[17]。Hidaka^[18]等利用人工光源研究了 LAS 和 BDDAC 在 TiO_2 表面上的催化降解,发现阴离子表面活性剂比阳离子表面活性剂降解快,芳环部分比烷基部分降解快。

3.6 生物法

生物法降解表面活性剂是目前研究得最多的一种方法,而且已经被一些污水处理厂采用。该法可以粗略地分为活性污泥法、厌氧消化法和利用土壤的自净作用的方法,他们均是利用微生物可以将表面活性剂作为唯一碳源加以利用的特性来完成对表面活性剂的降解。研究发现假单胞菌的许多菌属,包括沟槽假单胞菌属、孔雀尾假单胞菌属、德阿昆哈假单胞菌属、膜状假单胞菌属、小田假单胞菌属、克罗斯韦假单胞菌属等和克雷伯氏菌属、无色细菌属、黄杆菌属、微球菌属等都可以降解表面活性剂,但对于高浓度的表面活性剂废水,这些细菌的降解活性会受到一定程度的限制。

好氧生物处理法用的最普遍的是活性污泥法。于晓彩^[19]以 SBR 法处理含阴离子表面活性剂废水,当废水中 LAS 含量为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,曝气时间为 4.5 h,沉降时间为 4 h,闲置时间为 5 h,其对废水中 LAS 去除率可以达到 96%。Beltran^[20]利用活性污泥法对表面活性剂废水进行了处理,得出表面活性剂和生活废水中 LAS 的降解反应是一级,且其反应动力学常数分别是 1.28 h^{-1} 和 1.15 h^{-1} 。李洁^[21]报道了采用三相流化床生物接触氧化活性污泥法处理洗涤剂废水,使 COD 去除率达 67%,LAS 去除率达 87.9%,出水水质达污水综合排放标准一级标准。

厌氧消化法处理废水可以避免产生大量的泡沫,但表面活性剂会对厌氧处理过程产生一定程度的抑制。生物氧化法可直接处理偏碱性的表面活性剂废

水,处理时辅助其他处理技术可以得到更好效果。Moreno^[22]采用氧化塘法处理对表面活性剂废水,BOD 去除率接近 90%,LAS 去除率高于 97%。张建民^[23]研究了厌氧—好氧方法处理表面活性剂废水,结果表明:在常温常压下,当进水 COD=500~1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,HRT=48 h 时,厌氧段 COD 去除率达 50%左右,而系统总去除率可达 80%~90%。

土地处理法就是利用土壤中细菌、真菌和放线菌等微生物的降解、转化和生物固化作用,土壤的有机、无机胶体及其复合体的吸收、络合和沉淀作用来吸收分解废水中的污染物。肖邦定^[24]研究了人工湿地处理系统对 NIS 和 COD 的去除率,表明垄沟渗滤型处理系统和漫灌渗滤型处理系统对 NIS 去除率分别为 99.2%和 98.9%,COD 去除率分别为 71.0%和 69.8%。张金炳^[25]提出了采用人工砂和天然砂作为渗滤介质建立复合系统的试验方案,并以洗浴污水为研究对象进行了 5 个月的室内试验研究。结果表明,复合系统具有较高的水力负荷和较好的去污效果,其对 COD、BOD、SS 和阴离子洗涤剂的平均去除率分别为 86.25%、86.75%、98.95%和 90.86%;处理出水中 COD、BOD、SS 和阴离子洗涤剂的平均浓度分别为 17.30、5.84、0.3 和 0.18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4 结语

表面活性剂废水处理方法较多,各有优缺点,由于单一技术处理的局限性,应考虑优化组合各种单一技术,使之相互渗透、取长补短,以便开发出适合我国国情的一体化联用技术。此外,还要在表面活性剂废水处理技术的高效化、集成化、生态化、智能化几个方面深入研究,建立彻底的去除表面活性剂废水中污染物的新方法。

参考文献:

[1] 李轶,王栋,周集体.我国表面活性剂 LAS 废水的处理技术发展[J].环境污染治理技术与设备,2000,1(1):65-71.
[2] 谢加林.合成洗涤剂与水体的富营养化现象[J].环境保护,1998,12(4):29-31.
[3] 黄士忠,陈国光,王德荣等.合成洗涤剂(LAS)对农作物影响的研究[J].农业环境保护,1994,13(2):58-62.
[4] 姜霞,高学晟,应佩峰等.表面活性剂的增溶作用及在土壤中的行为[J].应用生态学报,2003,14(11):2072-2076.
[5] 徐立红,陈加平.用水毒理学方法评价家用洗涤剂的潜在危害[J].中国环境科学,2000,20(5):396-399.
[6] 宋沁.泡沫分离法处理含阴离子表面活性剂废水[J].污染防治技术,2000,13(2):123-124.
[7] 韦帮森,杨华.表面活性剂类废水处理工程[J].给水排水,2003,29(4):49-51.
[8] 傅斯贤.泡沫分离—凝聚法处理表面活性剂废水的研究[J].环境科学与技术,1988(4):28-30.
[9] 林诒.合成洗涤剂生产废水的研究[J].上海环境科学,1997,