文章编号: 1673 - 1212 (2007) 10 - 0118 - 03

合成洗涤剂对污水处理的影响及处理方法

陈友岚¹, 杨文进²

(1. 长江大学 城市建设学院, 湖北 荆州 434023; 2 中南市政设计院, 湖北 武汉 430010)

摘要: 随着人民生活水平的提高和洗衣机的普及, 合成洗涤剂大量得到应用, 市政污水中合成洗涤剂浓度不断上升, 其主要成分烷基苯磺酸钠对水体生态环境、污水生物处理和污泥处理均有很大影响, 着重论述了污水生物处理和污泥处理允许的合成洗涤剂最大浓度和去除污水中合成洗涤剂的途径和方法。

关键词: 合成洗涤剂; 烷基苯磺酸盐; 污水处理; 污泥消化

中图分类号: X703. 5

文献标识码: B

Infection and Absolution of Synthetic Detergent in Sewage Treatment

Chen Youlan¹, Yang Wenjin²

(1. School of City Construction of Yangtze University, Jingzhou 434023, China;

2 Central South Public Works Design Institute, Wuhan 430010, China)

Abstract: As the lives of the people are improving and washing machines are used widely, synthetic detergent are applied in large quantities and the concentration in municipal sewage are increasing continuously. The chief constituent, alkylbenzene sulfonate have great impact on entironment, municipal sewage treatment and sludge disposal. Attention is paid to the maximum allowable concentration for synthetic detergent in sewage treatment and sludge disposal and absolution to eliminate synthetic detergent in sewage.

Key words: synthetic detergent; alkylbenzene sulfonate; sewage treatment; sludge digestion

近年来, 合成洗涤剂得到大量的应用, 生活污水中合成洗涤剂浓度不断升高。其中烷基苯磺酸盐 (ABS) 以其优良的性能, 较低的价格逐渐成为国内外产量最大、应用最广的一种合成洗涤剂。在国内, 它约占合成洗涤剂总产量的 90%。其典型分子式是 $R - C_6H_4 - SO_3 - Na^+$, R 为含有 9 ~ 15 个碳原子的烷基基团。最常见的烷基苯磺酸盐是四丙烯磺酸钠 $C_{12}H_{25} - C_6H_4 - SO_3 - Na^+$ 。

烷基苯磺酸盐的结构对其自身在生物处理中的去除率有很大影响, 支链烷基苯磺酸盐不易生物降解, 而直链烷基苯磺酸盐则较易生物降解, 在活性污泥法处理中可去除 90% 以上, 故又将 ABS 洗涤剂分为硬性洗涤剂 (前者) 和软性洗涤剂 (后者)。为了提高洗涤剂生物降解率, 一些主要资本主义国家在 70 年代逐步用直链取代支链, 即所谓软性过渡。目前中国硬性 ABS 洗涤剂的应用仍占很大比例。

烷基苯磺酸盐产量的 80% 以上用于生活目的, 有少量用于工业生产, 诸如制革、纺织、洗瓶和金属脱脂等。因此, 生活污水、城市污水和一些工业废水中均含有烷基苯磺酸盐。有些国家^[1-3], 洗衣房废水中烷基苯磺酸盐浓度为 15 ~ 144 mg/L, 生活污水浓度变化于几 mg/L 到十几 mg/L 之间。中国城市污水浓度约为 0.5 ~ 4 mg/L。可以预计, 随着中国工业生产的发展, 人民生活水平的提高, 污水中烷基苯磺酸盐浓度将进一步上升。

由于烷基苯磺酸盐的使用面极广, 因此, 关于它对环境的影响及处理方法, 势必引起有关研究工作者的关心。

1 烷基苯磺酸盐对环境的影响

烷基苯磺酸盐等合成洗涤剂自逐步取代肥皂以来, 不断排入自然水体, 已对水生态环境造成很大影响。

烷基苯磺酸盐的起泡能力很强, 0.6 mg/L 就会产生泡沫, 浓度在 1 ~ 10 mg/L 之间变化时, 泡沫体积随浓度的升高而线性加大; 浓度大于 5 mg/L, 泡

收稿日期: 2007 - 05 - 31

作者简介: 陈友岚 (1979 -), 男, 毕业于华中科技大学, 硕士学位, 工程师, 研究方向为城市污水处理。

沫稳定性增加^[4]。大量的烷基苯磺酸盐进入水体后,水的气味发生改变,水面产生大量泡沫,水面复氧受到限制。泡沫随风飞扬,严重影响环境卫生,造成细菌的传播。

支链烷基苯磺酸盐 C_{12} 浓度大于 20 mg/L 时,降低金鱼、鲫鱼的游动能力。十二烷基苯磺酸盐浓度为 5 mg/L 时,可使 25% 的鲑鱼精子细胞失去动性;当浓度增至 10 mg/L 时,则有 32.9% 失去动性^[5]。

Hicks 等^[6]研究了烷基苯磺酸盐对隔藻和刚毛藻的影响。将藻放入容器中,用 C^{14} 做示踪碳源,并加入不同浓度的十二烷基苯磺酸盐,接触时间为 12 ~ 96 小时。通过实验发现,当十二烷基苯磺酸盐浓度升高或暴露于十二烷基苯磺酸盐时间延长时, C^{14} 的同化作用即随之降低。

2 烷基苯磺酸盐对污水生物处理的影响

在污水生物处理中,高浓度的烷基苯磺酸盐能损害细菌细胞半透膜的功能;阻碍污水的氧化过程,降低硝化过程的速度;妨碍曝气池活性污泥和生物滤池生物膜的生长。污水烷基苯磺酸盐浓度达到 15 mg/L 时, COD 去除率下降 10%; 25 mg/L 时对微生物有明显毒性; 100 mg/L 时可使微生物迅速死去^[3]。

Eden 等就四丙烯苯磺酸盐对于污水生物处理过程中的氧吸收系数和硝化效果做了研究^[8]。实验第一阶段,使污水不含洗涤剂,曝气处于不完全硝化状态。第二阶段,保持进入曝气池的四丙烯苯磺酸盐浓度为 8 mg/L。与第一阶段相比较,第二阶段的氨氮升高,氧化的氮降低,氧吸收系数降低 65%。

污水硬 ABS 浓度在 0 ~ 25 mg/L 范围内变化时,活性污泥的吸附能力和最后出水的透明度,随硬 ABS 浓度的增高而降低^[9]。

在曝气池中,烷基苯磺酸盐可使水产生泡沫。浓度为 5 ~ 10 mg/L 时,泡沫厚度为 5 ~ 15 cm^[10]。浓度增加,泡沫厚度也增大。有的曝气池泡沫厚度甚至达到 1.6 m。

曝气池处理效果易受泡沫影响。特别是表面叶轮曝气,如果泡沫太厚,曝气池就不能正常运行。但生物转盘可以允许较高浓度的烷基苯磺酸盐,如天津第二印染厂^[11]用两级生物转盘处理印染污水,当污水中烷基苯磺酸盐浓度达到 30 mg/L 时,没有产生严重泡沫,处理效率正常。

为了保持污水生物处理的正常运行,国内外都采取过一些控制泡沫的措施。提高曝气污泥浓度,可以提高烷基苯磺酸盐的允许浓度。有的污水厂污

泥浓度为 1400 mg/L 时可以控制泡沫。英国 Mogden 污水处理厂^[12]原污水的烷基苯磺酸盐的 7 年平均浓度为 8 ~ 11 mg/L,在活性污泥法处理过程中,用 1.8 ~ 6 mg/L 防沫油消除泡沫。中国曝气池消泡,大都采用喷水法。

3 烷基苯磺酸盐对污泥消化的影响

在沉淀过程中,悬浮固体吸附污水中烷基苯磺酸盐下沉。初次沉淀的污泥中,烷基苯磺酸盐占污泥干重的百分数约为初次沉淀池出水烷基苯磺酸盐浓度 (mg/L) 数值的十分之一。污泥中烷基苯磺酸盐百分含量过高时就会妨碍污泥消化,这既不利于污泥处理,又有碍于污泥气热能的产生。

英国 Klipspruit 污水厂污水流量近 10 万 m^3/d ,原污水烷基苯磺酸盐浓度为 5.5 ~ 9.7 mg/L。该厂污泥消化的产气量,随污泥中烷基苯磺酸盐百分含量的升高而降低^[13]。该厂资料报告人认为,烷基苯磺酸盐占污泥干重的 0.64% 时,消化池的产气量即减少。因此 Klipspruit 污水厂等都以 0.64% 为允许百分含量,烷基苯磺酸盐超过这一百分含量时,即用醋酸十八基胺把烷基苯磺酸盐中大于 0.64% 的一部分中和掉。

其他资料报告的允许百分含量略高于 0.64%。例如,英国水污染研究室^[14]在所调查的 142 个有污泥消化的污水处理厂中,由于阴离子洗涤剂所造成的污泥消化困难有五个厂,其中三个厂的阴离子洗涤剂占污泥干重的百分数 (以 ABS 计) 分别为:初次污泥中 1.4%, 1.6%, 1.6%; 消化污泥中 2.0%, 2.3%, 2.1%。英国水污染研究室^[15]提出,阴离子洗涤剂占污泥干重的百分数 (以 ABS 计) 为 1.2% 时,污泥消化一般没有困难; 1.2 ~ 1.6% 时污泥消化不太可靠; 超过 1.6% 时严重妨碍污泥消化。

4 污水中烷基苯磺酸盐的去除方法

4.1 沉淀

因污水悬浮固体对烷基苯磺酸盐有吸附作用,所以沉淀可以去除一部分烷基苯磺酸盐。去除率的高低与悬浮固体性质及浓度有关:活性污泥沉淀的去除率比初次污泥为高;砂子沉淀的去除率为零。原污水的悬浮固体浓度愈高,烷基苯磺酸盐去除率也愈大。

英国 Mogden 污水厂和 Skugh 污水厂的原污水和初次沉淀后污水的烷基苯磺酸盐八年平均浓度如表 1 所示。平均去除率,前厂为 15.5%,后厂为 20.3%^[12,17]。

表 1 原污水、初次沉淀后污水的烷基苯磺酸盐年平均浓度

	Mogden 污水厂		Slough 污水厂	
	原污水	初次沉淀后污水	原污水	初次沉淀后污水
最大年平均	11.3	8.8	14.6	11.6
最小年平均	8.3	7.4	11.1	8.7
八年总平均	9.7	8.2	12.8	10.2

初次沉淀池所截留的烷基苯磺酸盐都积存于初次污泥中。前已述及,初次污泥干固体的烷基苯磺酸盐百分含量约为初次沉淀池出水的 mg/L 数值的十分之一。

4.2 化学处理^[1,10]

过氧化氢结合各种金属催化剂使用,可以迅速去除烷基苯磺酸盐,它为 5~10 mg/L 时,去除率可达 99%。

臭氧处理法可用于去除二次沉淀池出水的烷基苯磺酸盐。经过臭氧处理以后,出水对河流净化即无阻抗作用。

洗衣房废水在 pH 值 4~5 的条件下,投加明矾的去除率约为 75%。投加石灰和凝聚剂,在高 pH 值之下也能得到较好的去除效果。加氯化高铁的处理效果比加矾好,在碱性之下,可去除 85% 的洗涤剂,但絮凝剂的需要量高,且污泥难以脱水。氯化钙的凝聚效果更好,去除率可达 95%,污泥也易于过滤脱水或离心脱水。

烷基苯磺酸盐可以用阳离子洗涤剂作中和处理。

4.3 活性污泥法

由于沉淀法、化学法去除烷基苯磺酸盐的实际效果较差,因此,前人的研究工作多放在生物降解上,并且以研究活性污泥法处理为主。

活性污泥法是去除大量污水中烷基苯磺酸盐的最为有效的方法,它通过活性污泥的大量微生物群,把烷基苯磺酸盐降解为中间产物和最后产物无机硫酸盐。从污水中去除的烷基苯磺酸盐中,有一小部分残留于活性污泥中。

Sweeney 等^[18]统计了美国、英国污水处理厂有关烷基苯磺酸盐的早期资料,它表明,活性污泥法处理厂出水中聚丙烯 ABS 残留量为 10%~65%。

各地污水厂的烷基苯磺酸盐去除率差异很大。这受多种因素的影响。下面只就烷基苯磺酸盐结构、浓度、污泥浓度等三个因素做些讨论。

4.3.1 烷基苯磺酸盐结构^[2,17-19]

烷基苯磺酸盐的结构对其自身在生物处理中的去除率有很大影响。

支链烷基苯磺酸盐不易生物降解,特别是四丙烯苯磺酸盐,其降解率只有 30%~50%。而直链烷基苯磺酸盐则较易生物降解,在活性污泥法处理中可去除 90% 以上。

烷基苯磺酸盐的支链愈多,支链愈靠近末端,就愈难被生物降解。含季碳的烷基苯磺酸盐一般难于降解,但在链中部的季碳(1-苯基-4,4-二甲基癸烷),或是在苯环上的季碳(2-苯基-2-甲基十一烷)则妨碍不大,活性污泥法的去除率也可达到 50% 以上。

在各种直链烷基苯磺酸盐中,生物降解速度与碳链长短有关,其中直链 C₁₀-C₁₃ 被分解的速度最快。

苯环位置愈接近链的中部,生物降解速度就愈低。

4.3.2 烷基苯磺酸盐浓度

前已述及,高浓度的烷基苯磺酸盐对活性污泥法具有阻碍作用,它对微生物具有毒性,妨碍活性污泥增长,降低氧的利用率。因此,烷基苯磺酸盐浓度高时,势必反过来妨碍其自身的被吸附和氧化。

研究资料表明,生活污水中烷基苯磺酸盐 5~10 mg/L 时,对活性污泥没有毒性影响;但浓度增至 20~25 mg/L 时,它的去除率即降低。

高桥俊三^[9]认为,原污水硬 ABS 浓度愈高,硬 ABS 的去除率就愈低,但软 ABS 浓度对自身去除率的影响则较小。

4.3.3 污泥浓度

污泥浓度是活性污泥法的一个重要运行参数,这一参数对于烷基苯磺酸盐去除率也有很大影响。表 2 说明,污泥浓度高,烷基苯磺酸盐去除率也高,污泥浓度为 2~4 g/L 时,生活污水中烷基苯磺酸盐去除率为 50% 左右;而当污泥浓度高至 5~6 g/L 时,去除率可高至 60%~70%。

表 2 活性污泥浓度对烷基苯磺酸盐去除率的影响

污泥浓度 (mg/L)	烷基苯磺酸盐 去除率 (%)	BOD 去除率 (%)
1432	39.4	88
2038	51.6	94
3696	54.1	97

(下转第 123 页)

表 1 废水处理设施运行效果 单位: mg/L

项 目	COD (mg/L)		BOD ₅ (mg/L)	
	进水	出水	进水	出水
UASB 反应器	1270	317.5	580	145
接触氧化工艺	317.5	63.5	145	29
最终出水	/	63.5	/	30
最高允许排放	/	150	/	30
达标情况	/	达标	/	达标

6 废水处理运行成本

废水处理站运行成本主要包括设备折旧费、维修保养费、设备运行电费、人工费。

折旧费 (E1): 以工程直接费的 6% 计, 本工程直接费用为 88 万元, 包括设备材料费、安装费、运输费、土建费, 则

$$E1 = 880000 \times 6\% \div 365 = 144.66 \text{元} / \text{d}$$

维修费 (E2): 以折旧费的 10% 计, 则

$$E2 = E1 \times 10\% = 14.47 \text{元} / \text{d}$$

电费 (E3): 处理站总装机容量 31.6 kw, 运行功率 17.2 kw, 单位废水处理电耗为 1.17 kw · h/m³ 污水, 以每度电 0.8 元计, 则

$$E3 = 213.4 \times 1.17 \times 0.8 = 199.74 \text{元} / \text{d}$$

人工费 (E5): 处理站配备人员为 4 名, 月工资以 800 元计, 则

$$E4 = 800 \times 4 \div 30 = 106.67 \text{元} / \text{d}$$

因此, 每日的运行成本:

$$\begin{aligned} E &= E1 + E2 + E3 + E4 \\ &= 144.66 + 14.47 + 199.74 + 106.67 \\ &= 465.54 \text{元} / \text{d} \end{aligned}$$

计设备折旧费和维修保养费, 每吨污水的处理成本: $E/213.4 = 2.18 \text{元} / \text{m}^3$ 污水; 不计设备折旧费和维修保养费, 则每吨污水的处理成本为 $E/213.4 = 1.44 \text{元} / \text{m}^3$ 污水。

7 结论

该公司酱油、米醋、大豆水解蛋白废水经过“UASB 系统 + 接触氧化法”二级处理工艺治理后, 出水水质可达标排放, 为企业的可持续发展奠定了良好的基础, 也为同类型企业废水处理提供了有益的借鉴。从经济方面分析, 企业完全可以承受, 故该废水治理工程是可行、可效的。

(上接第 120 页)

4.4 生物滤池

生物滤池能够去除污水中的烷基苯磺酸盐, 但其去除能力略低于活性污泥法。有关文献研究表明生物滤池在 $0.6 \text{m}^3 / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ 污水投配率之下运行, 对不易驯化的烷基苯磺酸盐和四丙烯苯磺酸盐, 须经 10 周驯化以后去除率方可稳定, 处理软 ABS 时, 只经 6 周驯化, 去除率就能达到 93%^[17]。

5 结束语

对于污水中的合成洗涤剂, 必须根据污水的性质, 综合技术经济各方面因素选择最合适的处理方法。随着经济的发展科技的进步以及人们环保意识的不断加强, 污水中的合成洗涤剂作为重要水污染源之一, 必将得到全面控制。

参考文献:

[1] Bela G Liptak. Environmental Engineers' Handbook. Water Pollution. Chilton Book Company, 1974 (1): 1059.
[2] Bolton, R. L., et al., Sewage Treatment Basic Principles and Trends, London 1971: 213 - 210.
[3] 张自杰. 活性污泥生物学 [M]. 中国建筑工业出版社, 1978: 87 - 91.

[4] Cairns, J., Ind Water and Wastes, 1964, 9 (1): 22
[5] Banerji, S. K., Jour WPCF, 1969, 41 (6): 923 - 929.
[6] Banerji S. K., ibid, 1968, 40 (6): 939 - 948
[7] Water Pollution Abstracts, 1964, 37 (9): 316
[8] Eden, G. E., et al., J. Inst Sewage Purif, 1961 (1): 30 - 42
[9] 高桥俊三. 水处理技术 [J]. 1996, 8 (5): 17 - 24
[10] Engelbrecht, R. S., Jour WPCF, 1965, 37 (5): 609 - 622.
[11] 天津大学. 双轴两级生物转盘处理印染污水试验报告 [R], 1972
[12] Waldmeyer, T., Water Pollution Control, 1968, 67 (1): 66 - 70.
[13] Osborn, D. W., ibid, 1969, 68 (6): 664 - 668
[14] Swanwick, J. D., et al., ibid, 1969, 68 (6): 639 - 661.
[15] Osborn, D. W., ibid, 1969, 68 (6): 662 - 663
[16] 杨文进. 污水中抑制生物处理的有害物质允许浓度 [M]. 中南给水排水设计院 (技术) 情报资料, 2000.
[17] Eden, G. E., et al Water Pollution Control 1968, 67 (1): 107 - 116
[18] Sweeny W. A., et al., Jour WPCF, 1964, 36 (1): 14 - 28
[19] 马振华. 烷基苯磺酸盐钠洗衣粉的生产 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1980.