

饮用水中阴离子合成洗涤剂去除的研究

芮旻¹, 徐斌¹, 陈艺², 高乃云¹, 王虹¹

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 江苏省南京市高淳县环境保护局, 南京 211300)

摘要: 采用紫外-过氧化氢高级氧化联用工艺去除饮用水中低含量阴离子合成洗涤剂。在原水的十二烷基苯磺酸钠的质量浓度为 1 mg/L 左右、紫外光强 133.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、过氧化氢投加量 20 mg/L 和停留时间 60 min 条件下, 十二烷基苯磺酸钠的去除效率达到 90.03%; 试验建立了紫外-过氧化氢光激发氧化降解饮用水中阴离子合成洗涤剂的动力学方程式; 并采用正交试验, 考察了动态连续流条件下不同因素对本工艺的处理效果的影响程度, 分析得出各因素对本工艺处理效果影响程度的顺序为: 紫外光光照强度、初始过氧化氢投加量、反应停留时间; 运用交互分析方法得到每 2 个因素交互作用影响程度, 得出双氧水初始投加量与反应停留时间交互作用为最大交互影响因子。

关键词: 十二烷基苯磺酸钠; 紫外光; 过氧化氢; 反应动力学

中图分类号: R123.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2455(2005)05-0020-04

Removing anionic synthetic detergents in drinking water

RUI Min¹, XU Bin¹, CHEN Yi², GAO Nai-yun¹, WANG Hong¹

(1. state Key Laboratory of Pollution control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Ultraviolet light-hydrogen peroxide advanced oxidation combined process was used to remove low-concentration anionic synthetic detergents in drinking water. Under the condition that the mass concentration of sodium dodecylbenzenesulfonate of raw water was about 1 mg/L, the ultraviolet light intensity was 133.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, the dosage of hydrogen peroxide was 20 mg/L and the retention time is 60 min, the removal rate of sodium dodecylbenzenesulfonate reached 90.03%; the dynamic equation of the oxidation degradation of anionic synthetic detergents in drinking water inspired by ultraviolet light-hydrogen peroxide was founded through the test; under continuous influents, the influencing degree of different factors on the treatment results of this process was investigated through the orthogonal experiment, which shows the following descending orders: ultraviolet light intensity, initial dosage of hydrogen peroxide, hydraulic retention time; At last, by the way of interaction analysis, the influencing degree of each interaction between two factors was gotten, the interaction influence between the initial dosage of hydrogen peroxide and hydraulic retention time could be regarded as the most important interaction factor in this experiment.

Keywords: sodium dodecylbenzenesulfonate; ultraviolet light; hydrogen peroxide; reaction kinetics

饮用水中阴离子合成洗涤剂类物质, 被我国环境标准列为第二类污染物质。由于合成洗涤剂具有亲水、亲油基团, 难从溶液中分离除去, 往

往随工业以及生活废水排入环境中。《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中规定 I~III类水阴离子合成洗涤剂标准限值为 0.2 mg/L, IV~V类为 0.3

收稿日期: 2005-04-18; 修回日期: 2005-07-11

基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划专项经费资助(2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目资助(2003BA808A17)

mg/L,《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)规定饮用水限值 0.3 mg/L。经调查,实际水源水中阴离子合成洗涤剂类物质的质量浓度随地域和季节变化较大,一般为 0~0.5 mg/L,同时存在污染的突发事件,有报道污染地区其质量浓度高达 20 mg/L^[1]。在我国阴离子合成洗涤剂以支链烷基苯磺酸钠如十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为主,由于其结构中含有季碳原子,生物几乎不能降解,即使是经过驯化的菌种,也难以将 SDBS 降解^[2],寻求适合饮用水的低浓度阴离子合成洗涤剂去除方法日益引起人们的关注。

光氧化法是近 20 年才出现的饮用水深度处理及水污染防治的一种新方法,能高效氧化饮用水中有机污染物。由于生物预处理和水厂的常规水处理工艺不能有效去除水源水中阴离子合成洗涤剂,本文对紫外-过氧化氢(UV-H₂O₂)联用作为饮用水深度处理工艺去除阴离子合成洗涤剂的效果及其动力学模型进行了研究,考察了动态连续流条件下,不同因素对本工艺的处理效果的影响程度,以期能为本工艺的实际应用提供理论指导。

1 试验设备与方法

1.1 试验设备

反应器内部构造如图 1 所示。反应器设计体积为 140 L,单支紫外灯功率为 30 W,紫外灯主波长为 253.7 nm,搅拌速度为 100 r/min。

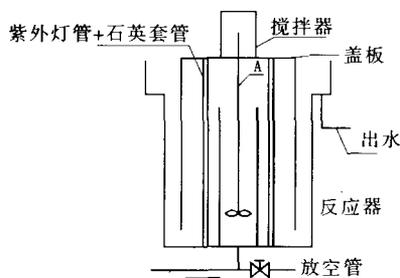


图 1 反应器内部构造

试验中模拟工程应用布置 UV 灯管,灯管完全浸没于水中,围绕中心点成圆形均匀分布,反应器中共设置 10 支灯管,通过控制 UV 灯管开关来控制 UV 光照射强度。试验中定期调整、测定 UV 灯管强度,开启不同数量灯管下反应器中心点近水面处(图 1 中 A 点)光强(I_{UV})如表 1 所列。

1.2 试验配水

试验采用配水,以 SDBS 作为目标研究对象。

表 1 不同灯管下反应器中心点近水面处光强

开灯管数/支	$I_{UV}/(\mu W \cdot cm^{-2})$	开灯管数/支	$I_{UV}/(\mu W \cdot cm^{-2})$
1	15.5	6	77.2
2	21.2	7	85.7
3	42.3	8	107.6
4	51.0	10	133.9
5	68.0		

将分析纯的 SDBS 溶于蒸馏水中配制成 1 g/L 的母液,再用市政管网中的自来水稀释到试验所需大致的质量浓度。

1.3 试验方法

试验研究分 2 种运行方式:完全混合间歇式和完全混合连续式。

完全混合间歇流方式:在反应器内加入一定质量浓度的 H₂O₂ 和配水,进行不同强度的紫外光光照并加以搅拌,随反应的进行,在一定时间内(0~40 min)每间隔 10 min 取样测定反应器中 SDBS 物质的残余质量浓度,以考察不同工艺条件下该物质的去除效果。

在完全混合间歇流去除效果分析的基础上进行完全混合连续流的模拟试验研究。

完全混合连续流方式:用计量泵连续加入一定质量浓度的 H₂O₂ 并与某一流量的配水混合后,进入反应器搅拌,反应器注满时开启一定强度紫外光,待工艺稳定运行后,分析指标并讨论连续流方式下各影响因素的显著性次序、处理效果和每两因素交互作用对水中 SDBS 去除率的影响情况。

2 试验结果与分析

2.1 完全混合间歇流试验结果与分析

2.1.1 SDBS 的去除效果

试验对 SDBS 的降解变化进行测定。图 2 表示了紫外光照强度 133.9 $\mu W/cm^2$ 和不同初始过氧化氢投加量条件下,反应器内残余 SDBS 的质量浓度随反应时间变化的情况。

2.1.2 UV-H₂O₂ 联用工艺去除 SDBS 动力学

由图 2 可见,本试验在一定紫外光照强度(133.9 $\mu W/cm^2$)下,水中 SDBS 的质量浓度随反应时间(t)递减,且其降解过程具有一定的规律性。从图 2 可以看出,完全混合间歇流下当 H₂O₂ 初始投加量大于 10 mg/L 时, SDBS 在初期迅速得到降解,大约 20 min 后该物质的去除率达到 80%左右,在以后的时间内降解速率非常缓慢,其降解总体趋

势呈现一级反应的特征。

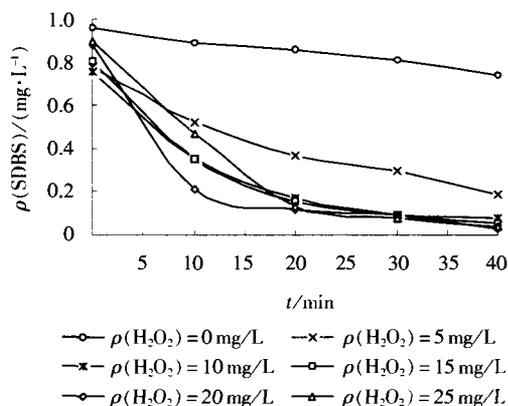


图2 SDBS 随时间的降解曲线

动力学一级反应速率方程的积分形式有：

$$t = \int_{C_0}^C -\frac{dC}{kC} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} \quad (1)$$

式中：t——反应时间，min；

k——反应速率常数；

C₀, C——水中 SDBS 的初始质量浓度与反应 t 时间的质量浓度，mg/L。

式(1)经变化为：

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

$$\text{或 } \ln C = \ln C_0 - kt \quad (3)$$

不同 H₂O₂ 初始投加量下 lnC—t 曲线如图 3 所示。可以看出，lnC 与 t 呈直线关系，两者具有较好的相关性，不同 H₂O₂ 初始投加量下的相关系数、反应的速率常数及半衰期如表 2 所示。阴离子合成洗涤剂的 UV-H₂O₂ 联用工艺降解过程符合一级反应。

根据多元归纳，对动力学模型的推导进一步

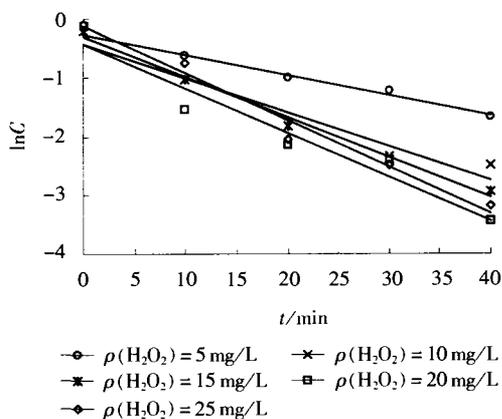


图3 SDBS 的 ln 值与时间 t 的关系

表 2 完全混合间歇流试验中 SDBS 的 ln 值与时间的线性方程式

$\rho(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	线性方程式	k	R ²	半衰期 t _{1/2} /min
5	lnC = -0.034 3t - 0.273 6	0.034 3	0.990 3	20.2
10	lnC = -0.057 3t - 0.444 7	0.057 3	0.955 3	12.1
15	lnC = -0.067 4t - 0.333 2	0.067 4	0.988 3	10.3
20	lnC = -0.074 6t - 0.437 6	0.074 6	0.941 4	9.3
25	lnC = -0.079 4t - 0.134 6	0.079 4	0.977 2	8.7

考虑 H₂O₂ 投加量的变量因素。不同 H₂O₂ 投加量下反应速率常数 k 不同，由表 2 作图 4 可看出 H₂O₂ 初始投加量与 k 呈线性关系，其直线方程为：

$$k = 0.002 1 \rho(\text{H}_2\text{O}_2) + 0.030 8 \quad (4)$$

式中：ρ(H₂O₂)——H₂O₂ 初始投加量，mg/L。

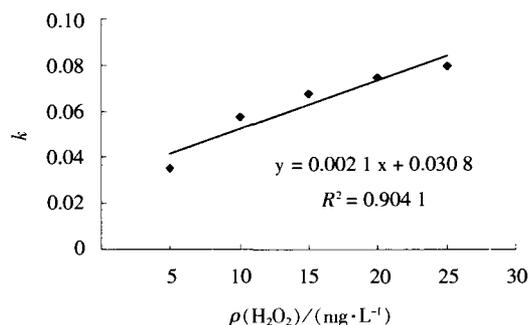


图4 H₂O₂ 初始投加量与反应速率常数 k 的关系

将(4)式代入(2)中得完全混合间歇流运行方式下 UV-H₂O₂ 动力学模型为：

$$C = C_0 e^{-(0.002 1 \rho(\text{H}_2\text{O}_2) + 0.030 8) t} \quad (5)$$

进而推导出，饮用水中低质量浓度 SDBS 被 UV-H₂O₂ 联用工艺降解的反应速率为：

$$\frac{dC}{dt} = -C_0 (0.002 1 \rho(\text{H}_2\text{O}_2) + 0.030 8) \cdot e^{-(0.002 1 \rho(\text{H}_2\text{O}_2) + 0.030 8) t} \quad (6)$$

3.2 完全混合连续流方式试验结果与分析

在本试验中对于影响 SDBS 的 UV-H₂O₂ 联用工艺降解反应的 3 个因素：H₂O₂ 初始投加量、反应停留时间、紫外灯光照强度，通过设计正交试验和交互效应分析，确定完全混合连续流各因素对 SDBS 去除率影响的程度，分析 3 个因素中每 2 个因素交互作用对 SDBS 去除率影响情况。

在进行试验时，各因素的取值水平见表 3。采用 L₉(3⁴) 正交表安排试验，结果见表 4。

从表 4 可以看出，在 3 个因素在所取水平范围

芮旻, 徐斌, 陈艺, 等: 饮用水中阴离子合成洗涤剂去除的研究

表3 正交试验各因素的取值水平

水平	因素		
	(A) $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	(B) t/min	(C) $I_{\text{UV}}/(\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$
(1)	10	33	21.2
(2)	20	60	77.2
(3)	40	120	133.9

内影响的显著性次序是: 紫外光光照强度 > 初始双氧水投加量 > 反应停留时间。

因此, 完全混合连续流下光激化氧化 SDBS 反应最主要的影响因素为紫外光光照强度。从表4中可以看出, 9个试验中 SDBS 去除率最高的试验条件是: H_2O_2 初始投加量为 20 mg/L; 停留时间为 60 min; 紫外灯光强为 133.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 在此工况下 SDBS 的去除率达到 90.03%。

在表4的基础上分析交互效应的影响, 分析过程用表格形式表示, 结果见表5。由表5分析可以看出(A×B)影响显著, (B×C)次之。即双氧水初始投加量与反应停留时间交互作用对 SDBS 的去除率影响最为显著。

表5 完全混合连续流下光激化氧化 SDBS 交互效应计算

水平	(A×B)	(A×C)	(B×C)
1	$(60.89 + 69.35)/2 = 65.12$	$(65.07 + 69.35)/2 = 67.21$	$(63.25 + 69.35)/2 = 66.30$
2	$(78.74 + 77.87)/2 = 78.31$	$(80.75 + 77.87)/2 = 79.31$	$(79.56 + 77.87)/2 = 78.72$
3	$(89.14 + 81.55)/2 = 85.35$	$(82.95 + 81.55)/2 = 82.25$	$(85.96 + 81.55)/2 = 83.76$
极差 R	20.23	15.04	17.46

3 结论

① UV- H_2O_2 高级氧化联用工艺对饮用水中低含量的 SDBS 具有良好的去除效果。在原文 SDBS 的质量浓度为 1 mg/L 左右、UV 光强 133.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 H_2O_2 投加量 20 mg/L 和停留时间 60 min 条件下, SDBS 的去除效率达到 90.03%;

② 采用 UV- H_2O_2 高级氧化联用工艺降解饮用水 SDBS 过程符合一级反应。在紫外光强一定条件下, 一级反应速率常数与 H_2O_2 初始投加量成线性关系;

③ 通过连续流正交试验, UV- H_2O_2 高级氧化联用工艺降解饮用水中 SDBS 的主要影响因素及其影响程度依次为: 紫外光光照强度 > H_2O_2 投加量 > 反应停留时间;

表4 完全混合连续流下光激化氧化 SDBS 正交试验和交互效应分析

试验号	A	B	C	去除情况			
	(B×C) ₁	(A×C) ₁	(A×B) ₁	(A×B) ₂	进水/ (B×C) ₂	出水/ (mg·L ⁻¹)	去除 率/%
1	10(1)	33(1)	21.2(1)	(1)	0.957	0.672	29.80
2	10(1)	60(2)	77.2(2)	(2)	0.902	0.254	71.85
3	10(1)	120(3)	133.9(3)	(3)	0.924	0.110	88.11
4	20(2)	33(1)	77.2(2)	(3)	0.902	0.215	76.15
5	20(2)	60(2)	133.9(3)	(1)	0.963	0.096	90.03
6	20(2)	120(3)	21.2(1)	(2)	1.054	0.290	72.50
7	40(3)	33(1)	133.9(3)	(2)	0.869	0.093	89.27
8	40(3)	60(2)	21.2(1)	(3)	0.927	0.182	80.38
9	40(3)	120(3)	77.2(2)	(1)	1.004	0.118	88.23
Σ(1)	189.76	195.22	182.68	208.06			
Σ(2)	238.68	242.26	236.23	233.62			
Σ(3)	257.88	248.84	267.41	244.64			
Σ(1)/3	63.25	65.07	60.89	69.35			
Σ(2)/3	79.56	80.75	78.74	77.87			
Σ(3)/3	85.96	82.95	89.14	81.55			
极差 R	22.71	17.87	28.24	12.19			

④ 通过试验设计中的交互效应分析, 得出完全混合连续流 UV- H_2O_2 联用工艺降解 SDBS 中每两个因素交互作用影响程度, 分析得出 H_2O_2 初始投加量与反应停留时间交互作用对 SDBS 的去除率影响最为显著。

参考文献:

- [1] 徐菊琴, 肖卫平. 阴离子合成洗涤剂污染生活饮用水事故的调查[J]. 职业与健康, 2001, 17(10): 85-86.
- [2] 官景渠, 李济生. 表面活性剂在环境中的生物降解[J]. 环境科学, 1994, 15(2): 81-85.

作者简介: 芮旻(1981-), 男, 上海人, 硕士, 同济大学环境科学与工程学院市政工程专业, 主要研究方向为饮用水处理技术, (电话)021-28876501(电子信箱)enrw@163.com.