

• 城市给排水 •

常规混凝沉淀工艺对阴离子表面活性剂的去除研究

任 刚 崔福义 林 涛 安 全

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要 随着阴离子表面活性剂(LAS)在民用和工业上的广泛应用,由此带来的水污染问题也日益加剧,对供水安全造成了很大威胁。针对目前大部分水厂仍采用混凝沉淀常规水处理工艺,考察了常规混凝沉淀工艺对LAS的去除效果。以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, PAC, FeCl_3 , PFS为混凝剂,非离子PAM为助凝剂进行了试验,结果表明混凝沉淀对LAS有一定的去除效果,而且有机物和LAS的去除有一定相关关系。但浊度与LAS的去除相关性较差。试验条件下对于LAS去除最佳混凝方案是投加量为40 mg/L的 FeCl_3 。相同水质条件下铁盐混凝剂在除浊、除有机物和除LAS方面优于铝盐混凝剂。pH和水温对LAS的去除有一定影响,较低的pH和较高的水温均有利于LAS的去除。

关键词 阴离子表面活性剂(LAS) 去除 混凝沉淀 混凝剂 相关性

Experimental research on removal of anion-surfactants by conventional coagulation-settlement process

Ren Gang, Cui Fu-yi, Lin Tao, An Quan

(School of Municipal & Environment Engineering,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Along with the broad application of anion-surfactants (LAS) for domestic and industrial purposes, water pollution problem becomes serious increasingly. Both the groundwater and surface water bodies, some of them possibly could be used as drinking water sources are contaminated by LAS in certain levels, which has threaten the safety of water supply. Now coagulation-sedimentation process is still adopted by most waterworks and further research will be helpful. In the experiment, the coagulants $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, PAC, FeCl_3 , PFS and coagulant aid non-ion PAM are examined and the results indicate that LAS could be removed partially from water in coagulation-sedimentation process. Also certain correlation between the LAS and organism removals is observed but no evidential between LAS and SS removals. In this experiment the best coagulant dosage for LAS removal is 40 mg/L of FeCl_3 . For the same raw water, iron coagulants are much better than aluminum coagulants in removing turbidity, organism and LAS. Water temperature and pH have much effluence on LAS removal. Lower pH and higher temperature might be favorable for LAS removal.

Keywords: Anion-surfactant(LAS); Removal; Coagulation sedimentation; Coagulant; Correlation

阴离子表面活性剂(LAS)是一类重要的精细化工产品的统称,包括羧酸盐($\text{R}-\text{COONa}$)、硫酸脂盐($\text{R}-\text{OSO}_3\text{Na}$)、磺酸盐($\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$)和磺酸脂盐(R

$-\text{OSO}_3\text{Na}_2$),最常见的具有代表性的是碳链长度在12~14之间的烷基苯磺酸钠。LAS是典型的两亲物质,即分子两端分别是亲水基团($-\text{SO}_3^-$)和憎水基团($-\text{R}$)。低浓度下(相对于临界胶束浓度)在水中主要以分散和胶体颗粒表面吸附两种形式存在。

黑龙江省重点科技攻关项目(GB02C202-01)。

1992年,我国表面活性剂产量为160万t,1995年产量迅速增长到221.8万t,居世界第二位,其中LAS占90%左右^[1]。一般认为LAS属于生物可降解物质,我国环境标准中将其列为第二类污染物质。它除了用于洗涤用品外,也广泛用于制革、纺织等工业的脱脂及工业增溶。因此,生活污水、城市污水和一些工业废水中均含有LAS。随着其消耗量的逐渐增加,地下水、地表水等开始受到LAS的污染,对供水安全造成了很大威胁。武汉东湖局部湖水LAS含量超过0.35 mg/L,黄州氧化塘附近水域LAS含量已达0.11~0.34 mg/L^[2]。目前我国人均洗涤用品消费量4 kg/(人·a)远低于世界人均水平7.5~8.2 kg/(人·a),因此我国的合成洗涤剂及其阴离子表面活性剂LAS产业仍将保持较高的发展速度,相应的LAS的水污染问题也将日益加剧。

1 阴离子表面活性剂的危害性

关于阴离子表面活性剂对生物的毒性作用研究,国内外的报道主要集中在对水生动物及水生植物的影响上。Michael A. Lewis就表面活性剂对水生动物的慢性和亚致死毒性进行了综述,并指出即使在较低浓度下(<0.5 mg/L)LAS仍然具有一定慢性毒性^[3]。张焕斌等报道了在涤纶生产过程中用作上油剂的表面活性剂被小白鼠吸入而产生的LC₅₀为58 640.8 mg/m³,属于低毒类,但微核试验和精子畸形试验与对照组都有明显差异,因此认为LAS有一定诱变作用。叶亚新应用微核技术研究了3种家用化学品的致突变性,结果发现洗洁精、洗发水、洗面奶都能诱发细胞微核率增高,因此都有一定程度的诱变活性^[4]。徐立红等在研究洗涤剂对水生动物的潜在危害时发现5种家用洗涤剂不仅对鲫鱼苗和大型蚤有急性的毒性,对大型蚤的繁殖也有明显的影响,极低浓度下暴露对鱼鳃ATP酶有明显抑制作用^[5]。蔡德雷等将小鼠暴露于不同浓度的家用洗涤剂后,发现在4~12天时间里即可使肝ATP酶、谷胱甘肽转硫酶(GST)、总氧自由基清除能力(TOSC)和脑乙酰胆碱酯酶(ACHE)等生物标志物受到影响。刘红玉等发现LAS能溶解细胞膜并造成细胞壁部分解体,指出所带电荷引起蛋白质构象改变是造成其伤害作用的重要因素^[6]。日本三重大学Mikami实验室发现,动物接触含LAS的洗涤剂

可能会致畸胎^[7]。康静文等则指出阴离子表面活性剂可能和人体某些组织蛋白形成新的复合体,从而诱发疾病^[8]。Mackim J等通过人体试验发现,LAS的摄入不但使血红蛋白、红细胞以及白细胞数量发生变化,还可使血清蛋白成比例发生变化以及胆固醇含量升高^[9]。Dolam指出LAS对多种幼鱼及蜗牛的96 h半数致死量96 h-LC₅₀浓度为3.4~5.9 mg/L^[10];范凤申等人也研究了LAS对水生生物大型蚤的96 h-LC₅₀浓度为6.2 mg/L,且当LAS浓度达到8 mg/L时,对大型蚤的致死率在48 h内为100%^[11]。

从饮用水安全性角度来看,阴离子表面活性剂的危害主要表现为两个方面:一方面是LAS本身具有一定毒性,对人体器官组织有直接毒害作用;另一方面由于其特有的表面活性,可以吸附携带有机污染物和致病微生物,并和某些有机污染物产生增溶效果,降低水厂处理效率,所以又具有间接危害性。《生活饮用水水质卫生规范》(2001年)规定,饮用水中LAS含量不得高于0.3 mg/L。目前大部分给水厂仍然采用混凝沉淀-过滤的常规水处理工艺,因此有必要考察常规混凝沉淀处理工艺对LAS的去除效果。

2 试验方法

采用标准杯罐试验法,混凝设备为六位变速定时搅拌器,搅拌桨尺寸为25 mm×75 mm,转速为10~500 r/min。该搅拌器搅拌功率能对水样产生范围为10~200 s⁻¹的速度梯度。搅拌水样所消耗的功率与搅拌桨转速之间的关系参考卡萨特金提出的公式估算^[12]。

$$W = 14.35d^{4.38}n^{2.69}\rho^{0.69}\mu^{0.31} \quad (1)$$

式中 W ——搅拌功率, W;

d ——桨板直径, m;

n ——转速, r/s;

ρ ——水的密度, 1 000 kg/m³;

μ ——水的动力粘度, N·s/m²。

式(1)适用于雷诺数在 $10^2 \sim 5 \times 10^4$ 范围内。试验中采用的操作参数见表1,沉淀时间为15 min。

3 试验结果和分析

3.1 不同混凝方案对LAS的去除效果

分别采用硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)、聚合氯化铝

表 1 混凝试验操作参数

混合过程	絮凝过程
$n = 300 \text{ r/min}$ $T = 30 \text{ s}$	$n_1 = 150 \text{ r/min}$ $T_1 = 3 \text{ min}$
$G = 420 \text{ s}^{-1}$ $GT = 1.3 \times 10^4$	$G_1 = 165 \text{ s}^{-1}$ $G_1 T_1 = 3.0 \times 10^4$
	$n_2 = 30 \text{ r/min}$ $T_2 = 10 \text{ min}$
	$G_2 = 32 \text{ s}^{-1}$ $G_2 T_2 = 1.9 \times 10^4$

(PAC)、三氯化铁(FeCl_3)、聚合硫酸铁(PFS)为混凝剂,非离子型聚丙烯酰胺(PAM)为助凝剂进行混凝沉淀试验。混凝剂投加量范围 10~80 mg/L,助凝剂投加量从 0 mg/L 开始,每次增加 0.5 mg/L。投药方式为先投加无机混凝剂,生成肉眼可见矾花后再加入助凝剂,对于不同的混凝剂该时间间隔在 5~15 s。试验用水采用自来水投加河水底泥模拟配制地表水,水温 15℃,pH 7.3,浊度 20 NTU, COD_{Mn} 3.3 mg/L, LAS 0.47 mg/L。试验结果见图 1~图 4。

结果表明,在试验条件下几种混凝剂对 LAS 均有一定的去除效果。但是不同混凝剂去除效能差别较大,铁盐混凝剂明显优于铝盐混凝剂。PFS 投加量在 60 mg/L 时 LAS 去除率达 42%,而最差的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在投加量 80 mg/L 时 LAS 的去除率仅为 23%。

混凝投药量与 LAS 的去除效果之间存在正相关关系,即随投药量的增大, LAS 的去除率是上升的,但投药量超过某一上限后去除率的增加变得缓慢。对于不同混凝方案这个上限是不相同的,如 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为 60 mg/L, PAC 为 70 mg/L, FeCl_3 为 40 mg/L, PFS 为 60 mg/L。

采用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 PAC 为混凝剂时,投加 PAM 助凝剂对 LAS 的去除有一定改善作用;但对于 FeCl_3 和 PFS,单独使用时 LAS 的去除效果反而比投加 PAM 助凝剂时要好。这与铝盐和铁盐混凝产物的差异有关。铝盐混凝所形成的絮体密度及比表面积均较铁盐小得多,絮体沉降性能和对 LAS 的吸附性能低成为导致其混凝效果不佳的重要因素,而 PAM 正是在改善絮体性能方面有良好的性能,因此在一定程度上提高了铝盐对 LAS 的去除效果。此外, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 各自的表面电荷数量、电荷分布及最具吸附活性的位置也有所差别,与 PAM

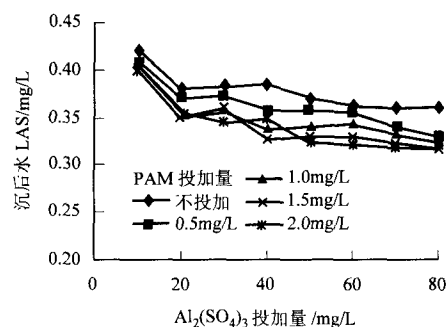
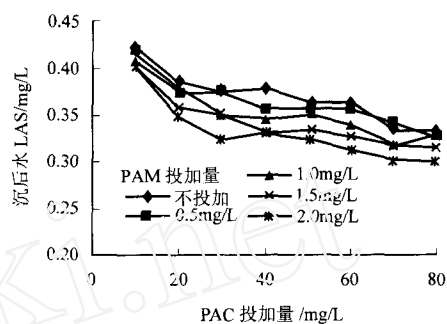
图 1 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝沉淀去除 LAS 的效果

图 2 PAC 混凝沉淀去除 LAS 的效果

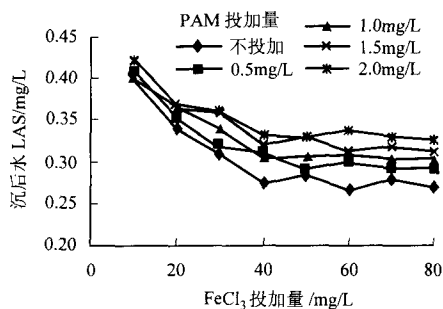
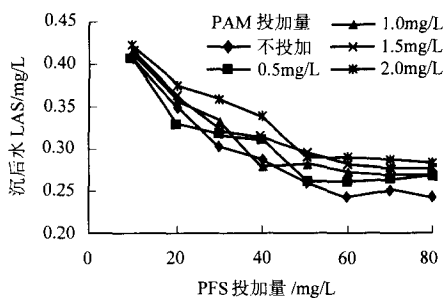
图 3 FeCl_3 混凝沉淀去除 LAS 的效果

图 4 PFS 混凝沉淀去除 LAS 的效果

的协同作用也就存在差异。

3.2 pH 和水温对 LAS 去除的影响

pH 和水温对各种混凝剂混凝效果均有一定影

响,特别是对 FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等无机混凝剂影响更为明显。在 pH 5.5~8.5 的范围内考察了这两个因素对 LAS 去除率的影响,见图 5,图 6。原水水温 22 $^{\circ}\text{C}$,浊度为 26 NTU, COD_{Mn} 为 2.5 mg/L, LAS 为 0.51 mg/L。

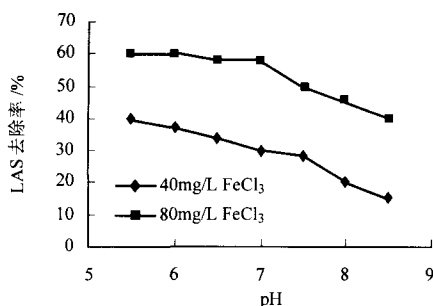


图 5 初始 pH 对 FeCl_3 去除 LAS 的影响

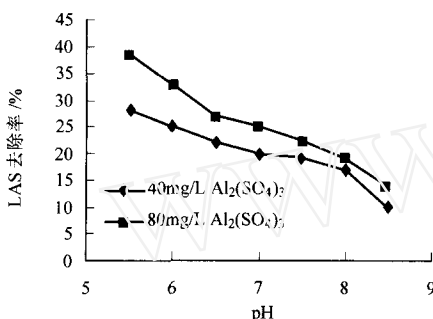


图 6 初始 pH 对 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 去除 LAS 的影响

pH 是影响混凝效果的重要因素,一方面直接决定了无机混凝剂的水解产物,另一方面对水中有机物的存在状态有一定影响。LAS 属于金属有机化合物,分子上的磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 极性较大,即使在中性或弱酸性环境中仍能发生电离作用,因此相对于多数有机物来说电离作用受 pH 的影响较小。从图 5,图 6 可以看出 pH 对 FeCl_3 混凝效果的影响在高投加量和低投加量下相差不大,但对 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的影响在高投加量时相对显著。对于铝盐和铁盐混凝剂,降低 pH 均有利于 LAS 的去除。降低 pH 对铝盐去除 LAS 的改善作用比铁盐更明显一些。

从图 7 可以看出随水温升高 LAS 的去除率也有所上升。特别是 FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的变化更为显著。如 FeCl_3 在 8 $^{\circ}\text{C}$ 时去除率仅为 23%,水温上升至 18 $^{\circ}\text{C}$ 时去除率迅速上升到 41%。水温变化对 PAC 和 PFS 的影响相对较小。温度是影响混凝剂水解速率和胶体颗粒布朗运动的重要因素。对于

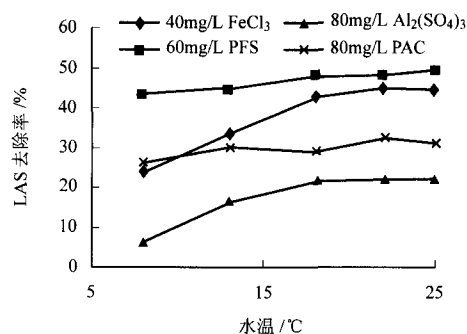


图 7 水温对 LAS 去除效果的影响

FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 这类无机混凝剂,水解反应一般是吸热反应,提高水温有利于加大水解反应速率和布朗运动的强度。而 PFS 和 PAC 不发生水解反应,水温对絮体的形成及混凝效果影响较小。

3.3 混凝沉淀对 LAS 和浊度去除相关关系分析

由于 LAS 是典型的两亲物质,易于在两相界面上富集。水中一部分 LAS 被吸附在悬浮物和胶体的表面,一部分溶解在水相中。混凝沉淀时吸附在胶体表面上的 LAS 随着胶体颗粒的去除而除去。除吸附作用外,溶解的 LAS 也可以与 Fe^{3+} , Al^{3+} 等无机离子螯合形成沉淀而被去除。有研究表明一定条件下向只含有 LAS 的酸化溶液中加入 Fe^{3+} , Al^{3+} 等离子,溶液中也可能会出现沉淀^[1]。因此混凝沉淀去除 LAS 的机理可以分为间接去除和直接去除两种。

由于水中部分 LAS 是以附着于胶体颗粒表面的形式存在的,因此 LAS 和浊度的去除具有一定相关性。试验对二者相关关系进行了考察。原水水温 15 $^{\circ}\text{C}$, pH 7.3,浊度为 20 NTU, COD_{Mn} 为 3.3 mg/L, LAS 为 0.47 mg/L。

从图 8 可以看出,几种无机混凝剂均能明显降低原水的浊度。但浊度曲线分为两个部分:投药量低于 30 mg/L 时,随投药量增大浊度呈下降趋势;投药量大于 40 mg/L 时浊度不再降低,反而有一定升高。因此在小于 30 mg/L 投药量和大于 40 mg/L 投药量条件下分别进行相关关系分析。

从图 9,图 10 和表 2 的回归结果可以看出,低投药量条件下混凝沉淀对 LAS 和浊度去除相关性较好,相关系数均在 0.7 以上,其中 PAC 和 PFS 混凝剂相关系数大于 0.9。但投药量大于 40 mg/L 时,拟合直线斜率为负值,除 PFS 相关系数为 0.65

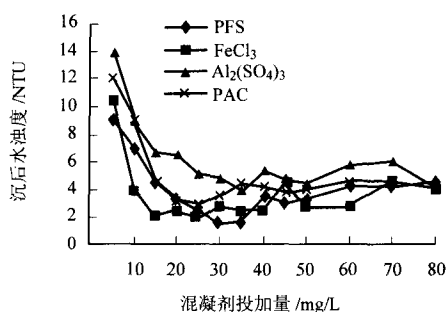


图 8 混凝沉淀对浊度的去除效果

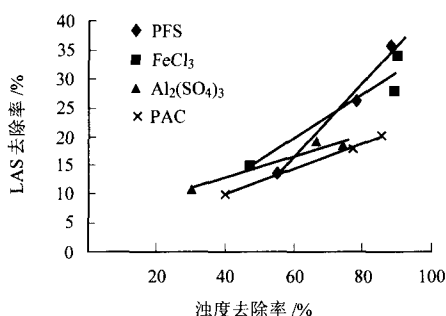


图 9 LAS 与浊度去除率的关系(投药量≤30 mg/L)

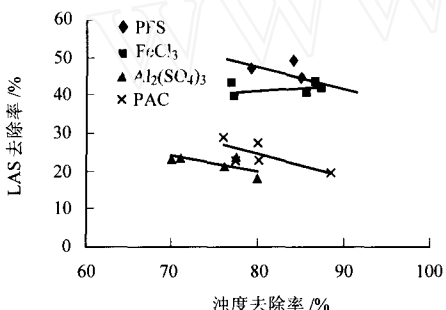


图 10 LAS 与浊度去除率的关系(投药量≥40 mg/L)

表 2 LAS/浊度去除率线性回归分析

混凝剂	LAS/浊度去除率线性回归 (投药量≤30 mg/L)	LAS/浊度去除率线性回归 (投药量≥40 mg/L)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$y = 0.1874x + 5.4858$ $R^2 = 0.9457$	$y = -0.4146x + 52.955$ $R^2 = 0.2908$
PAC	$y = 0.2226x + 1.0459$ $R^2 = 0.9976$	$y = -0.5765x + 70.612$ $R^2 = 0.1537$
FeCl_3	$y = 0.3833x - 3.3392$ $R^2 = 0.9129$	$y = -0.076x + 35.376$ $R^2 = 0.0699$
PFS	$y = 0.642x - 22.058$ $R^2 = 0.9784$	$y = -0.5908x + 94.752$ $R^2 = 0.6534$

外,其他几种混凝剂相关系数均低于 0.3,基本上没有相关关系。试验结果表明吸附于可混凝沉淀去除的胶体颗粒上的 LAS 量较少,多数 LAS 以附着于更小

的胶体颗粒或与有机物大分子结合等其他形式存在。

3.4 混凝沉淀对 LAS 和 COD_{Mn} 去除相关关系分析

虽然 LAS 是水中有机物的组成部分之一,对 LAS 去除的同时实际上也降低了水中的有机物总量。但是在标准测定方法所规定的操作条件下, LAS 基本上不能被 KMnO_4 所氧化,因此其含量不能反映到 COD_{Mn} 指标中。试验考察了混凝沉淀对 COD_{Mn} 的去除效果以及 LAS 和 COD_{Mn} 二者去除相关性,原水水温 19°C , pH 7.0, 浊度 20 NTU, COD_{Mn} 3.3 mg/L, LAS 0.47 mg/L。

通常认为混凝沉淀去除有机物主要包括胶体状 NOM 的电中和作用,腐殖酸和富里酸聚合体的沉淀作用以及吸附于金属氢氧化物上的共沉作用。试验结果表明铁盐对有机物去除的效果明显优于铝盐,这一现象与国内外利用混凝沉淀去除有机物的研究结论相同。PFS 投加量在 70 mg/L 时可以去除有机物 39.4%,而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 只能达到 16.5%。从图 11 可以看出,有机物的去除率与混凝剂投加量之间存在正相关关系,这一变化趋势与 LAS 的去除情况有很大相似性。因此将 LAS 的去除情况与 COD_{Mn} 的去除情况结合分析,见图 12。并对混凝沉淀处理 LAS/ COD_{Mn} 效果进行线性相关回归分析,结果见表 3。

从回归结果可以看出,除 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 外,二者相关

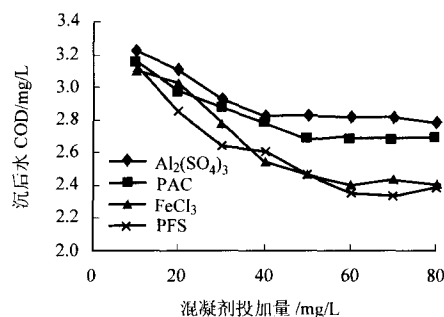


图 11 混凝沉淀对 COD_{Mn} 的去除效果

表 3 LAS/ COD_{Mn} 去除率线性回归分析

混凝剂	LAS/ COD_{Mn} 去除率线性回归分析
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$y = 0.5826x + 12.427$ $R^2 = 0.5293$
PAC	$y = 1.0923x + 5.4377$ $R^2 = 0.7952$
FeCl_3	$y = 1.077x + 13.997$ $R^2 = 0.9003$
PFS	$y = 1.8746x + 2.0262$ $R^2 = 0.925$

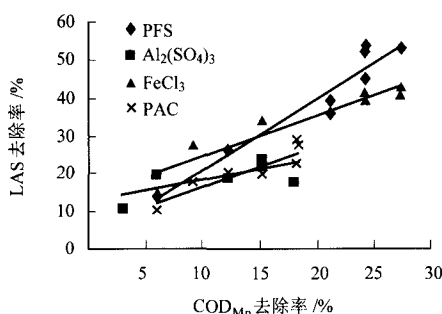


图 12 LAS 与 COD_{Mn}去除率的关系

系数均在 0.79 以上,特别是 FeCl₃ 和 PFS 对 COD_{Mn} 和 LAS 去除效果一致性更高。LAS 和 COD_{Mn} 去除相关关系的分析结果表明,二者在混凝沉淀去除方面机理是相似的,同时也在一定程度上表明 LAS 在水中主要以和其他有机物结合的方式存在,对有机物的去除和对 LAS 的去除二者是一致的,这一点对于给水处理中 LAS 的去除具有重要意义。

4 结论

(1)通过分析阴离子表面活性剂对生物体和人体的毒害作用,结合我国给水处理工艺现状,指出了考察混凝沉淀工艺对 LAS 去除效能的必要性。

(2)以 Al₂(SO₄)₃, PAC, FeCl₃ 和 PFS 为混凝剂,非离子 PAM 为助凝剂进行的试验表明,混凝沉淀对 LAS 有一定的去除效果。在原水中 LAS 浓度不太高(<0.5 mg/L)的情况下,通过优化与强化混凝工艺,就可以使残留的 LAS 达到饮用水水质标准的要求。

(3)相同水质条件下铁盐混凝剂对 LAS 的去除性能优于铝盐混凝剂。

(4)通过对 LAS 和浊度、COD_{Mn} 去除相关关系的分析,表明 LAS 在水中主要以和其他有机物结合的方式存在。因此对 LAS 的去除和对有机物的去除二者是一致的,这一点对于给水处理中 LAS 的去除具有重要意义。

(5)pH 和水温对 LAS 的去除有一定影响,较低的 pH 和较高的水温有利于 LAS 的去除。

参考文献

- 1 谢丽,周琪,孙中平.合成洗涤剂生产废水的混凝处理技术.给水排水,2001,27(2):46~49
- 2 刘红玉,周朴华,等.阴离子型表面活性剂 LAS 对水生植物生

理生化特性的影响.农业环境保护,2001,20(4):19~23

- 3 Michael A Levis. Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment. Wat Res, 1991, 25(11): 1425~1429
- 4 叶亚新.三种家用化学品的微核效应研究.农业环境保护,2000,19(5):315~316
- 5 徐立红,张雨元,等.分子生态毒理学研究进展及其在水环境保护中的意义.水生生物学报,1995,19(2):171~185
- 6 刘红玉,廖伯寒,等. LAS 和 AE 对水生植物损伤的显微和亚显微结构观察.中国环境科学,2001,6(12):21~25
- 7 Mikami J M. Assessment of the Ultimate Biodegradation of LAS. Tenside, Surfactants, Detergents, 1993, 9(32): 217~222
- 8 康静文,王效承.水中 LAS 的催化氧化处理研究.工业水处理,1999,19(4):17~18
- 9 Mackim J M. Toxicity of a linear alkylate sulfonate detergent to larvae of four species of freshwater fish. Bulletin Environmental Contamination and Toxicology, 1975, 14(1):1~7
- 10 Dolan J M. The lethality of an intact and degraded LAS mixture to bluegill sunfish and a snail. Water Pollution Control Federation Journal, 1976, 48(11): 2573~2577
- 11 范凤申,张忠祥,等.直链烷基苯磺酸钠的可生物处理性及其对大型蚤毒性的试验研究.环境科学,1988,9(6):2~8
- 12 许保玖.给水处理理论.北京:中国建筑工业出版社,2000

○电话:(0451)86282098

E-mail: cuifuyi@public.hr.hl.cn

收稿日期:2003-11-15

“北京市市区居民住宅用水现状和趋势研究”科研项目通过评审

2004 年 5 月 13 日,由北京市市政管理委员会主持召开了“北京市市区居民住宅用水现状和趋势研究”科研项目评审会。项目承担单位为北京市城市节约用水办公室、北京市自来水集团有限责任公司及北京市经济信息中心。

该课题针对北京市居民住宅用水的现状和发展趋势进行了全面的调查研究;对居民用水行为、方式、态度和心理进行了调查分析,得到目前居民住宅的用水量及其结构;分析了居民收入、居住面积、家庭人口等与住宅用水的关系;并建立北京市居民住宅用水量模型,对到 2010 年的居民住宅用水趋势进行了组合预测。同时,结合居民住宅用水的一般规律以及未来几年影响居民用水量因素的定性分析,得出了未来几年北京市市区居民住宅用水将保持低速增长的趋势判断;提出推广节水器具,加大节水宣传力度,提高中水回用等具体措施,具有很强的可操作性,为尽快出台居民用水阶梯水价制度提供了依据。(本刊)