

“芬顿 - 中和 - 好氧”组合工艺处理含SDBS废水的研究

苏 航, 王永广*, 季 书

扬州大学环境科学与工程学院, 江苏 扬州

收稿日期: 2021年12月11日; 录用日期: 2022年1月19日; 发布日期: 2022年1月26日

摘 要

针对含SDBS (Sodium dodecyl benzene sulfonate)废水的水质特点, 进行了“芬顿 - 中和 - 好氧”组合工艺处理该废水的试验研究。研究表明, 进水COD浓度为526 mg/L~6440 mg/L时, 经过该组合工艺的处理, 出水COD浓度稳定在150 mg/L左右, COD总处理率介于74.92%~97.37%之间, 出水水质稳定; 该组合工艺对含SDBS废水的处理效果显著, 对COD的去除较彻底。

关键词

含SDBS废水, “芬顿 - 中和 - 好氧”组合工艺, COD处理率

Research of the Fenton-Neutralization-Aerobic Process Treating the Wastewater Containing SDBS

Hang Su, Yongguang Wang*, Shu Ji

School of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou Jiangsu

Received: Dec. 11th, 2021; accepted: Jan. 19th, 2022; published: Jan. 26th, 2022

Abstract

According to the water quality characteristics of wastewater containing SDBS (Sodium dodecyl benzene sulfonate), the “Fenton-Neutralization-Aerobic” combined process was used to treat the wastewater. The research results demonstrate that after treating by this combined process, when

*通讯作者。

the influent COD concentration is 526 mg/L~6440 mg/L, the effluent COD concentration is about 150 mg/L, the total COD treatment rate is between 74.92%~97.37%, and the effluent quality is stable. The combined process has an outstanding effect on the treatment of wastewater containing SDBS and the thorough COD removal.

Keywords

Wastewater Containing SDBS, "Fenton-Neutralization-Aerobic" Combined Process, COD Processing Rate

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

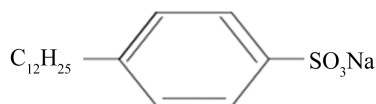
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

SDBS (Sodium dodecyl benzene sulfonate), 十二烷基苯磺酸钠, 化学结构式为:



它的化学结构由疏水的非极性分子和亲水的极性分子组成, 具有双亲结构[1], SDBS 在水面易形成泡沫[2], 对水硬度也较敏感, 不易氧化, 去污力高, 易与各种助剂复配, 主要用作阴离子型表面活性剂[3][4], 在洗涤行业中被大量使用, 其产量约占合成洗涤剂的90%以上[5]。含 SDBS 废水 COD 浓度较高、可生化性较差, 具有难降解和易残留等特点[6], 大量 SDBS 类表面活性剂废水直接排放水体会对水质安全形成较大威胁[7], 水中的 SDBS 可能以皮炎, 刺激性和呼吸道疾病的形式对人类造成很大损害[8], 在我国污水综合排放标准中, SDBS 被列为第二类污染物[9]。

以芬顿反应为基础的高级氧化技术(Advanced Oxidation Process, AOPS)是近年来在有机废水处理中发展最快的技术之一, 以产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)为特点, 在高温高压、光辐照、催化剂等反应条件下, 可使酚类化合物、苯胺类化合物、偶氮染料及有毒细菌等[10]大分子生物难降解有机物氧化为小分子有机物乃至无机物。

参与芬顿反应的 Fenton 试剂主要为过氧化氢与亚铁离子组成的具有强氧化性的体系, 在酸性溶液中, H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化下生成 $\cdot\text{OH}$, 其氧化电势高达 2.73 V, 具有强的氧化能力, 氧化能力仅次于氟气, 因此, 持久性有机物, 特别是难以氧化的芳香类化合物以及一些杂环类化合物, 在芬顿试剂面前被无选择地氧化降解掉; $\cdot\text{OH}$ 还具有很高的电负性, 电子亲和能力高达 569.3 kJ, 具有很强的加成反应特性; 芬顿试剂能与废水中大部分污染物发生氧化还原反应, 其氧化产物 Fe^{3+} 是具有较高吸附絮凝活性的絮凝剂。取 10% 浓度的氢氧化钙作为中和试剂, 在碱性条件下, Fe^{3+} 与 OH^- 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有一定的网捕作用, 能使废水中有机大分子交联在一起, 形成胶粒或微絮体, 最终形成较大的絮体沉淀[11]。出水澄清, 成本较低, 有利于工业推广。

好氧生物处理选用活性污泥法, 在适宜的碳氮比、含水率和氧气条件下, 可以将有机物降解, 同时能去除掉废水中可溶解性和胶体状态的可生化有机物以及被活性污泥吸附的固体悬浮物, 对污水适应性

强。

本文采用“芬顿-中和-好氧”组合工艺,进行了含不同浓度 SDBS 的废水试验研究,探究该工艺对 SDBS 类废水的处理能力,为各种含 SDBS 的工业清洗剂废水处理提供参考。研究表明,该工艺对 SDBS 废水处理较彻底,出水水质稳定,大幅度降低了该废水的后续处理难度。

2. 试验材料

2.1. 试验废水

工业中,常以不同质量比的 SDBS 配置各行各业所需要的工业洗涤剂。因此,本研究中,笔者配置了九种含 SDBS 不同质量比的模拟废水,采用十二烷基苯磺酸钠与自来水按不同比例进行混合,加入少量烷基苯磺酸复配,提高该模拟废水的稳定性,pH 值约为 5.0。模拟废水水质详见表 1,由于 SDBS 废水具有高 COD 的特点,其余杂质较少[12],故本文只针对 COD 进行考察。

Table 1. Quality of wastewater

表 1. 废水水质

含 SDBS 质量比	COD 浓度/mg·L ⁻¹	pH 值	颜色
0.5‰	526	5.3	
0.75‰	781.2	5.2	
1‰	1040	5.2	浅乳色溶液
1.25‰	1265	5.2	
1.5‰	1440	5.2	
1.75‰	1890	5.1	
3‰	3280	5.1	
5‰	4430.5	5.2	乳白色溶液
6‰	6440	5.3	

2.2. 试验药剂

试验药剂如表 2。

Table 2. Test agent

表 2. 试验药剂

试验试剂	等级规格	生产厂家
十二烷基苯磺酸钠	分析纯	天津方正试剂厂
烷基苯磺酸	分析纯	乐信化工有限公司
氢氧化钙	分析纯	上海国药试剂
浓硫酸	分析纯	上海国药试剂
硫酸亚铁	分析纯	上海国药试剂
过氧化氢	分析纯	上海国药试剂
硫酸银	分析纯	上海国药试剂

3. 试验方法

采用正交试验法确定了芬顿-中和反应中 COD 去除率的最佳因素组合为 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 4.5:1$, 芬顿反应 pH 值为 3, 中和反应 pH 值为 10。采用单因素分析法确定了芬顿反应时间为 4 h, 中和反应时间为 75 min 时, COD 去除效率最高。

取模拟废水, 加入适量的 1 mol/L 浓硫酸调节 pH 值, 投加一定量 H_2O_2 和 FeSO_4 , 搅拌反应 4 h 后, 加入石灰乳液调节 pH 值为 10, 静置反应 75 min 后取沉淀水上清液再通过好氧处理, 好氧污泥采用某纺织厂曝气池污泥与某污水处理厂二沉池污泥按 1:4 调配形成的混合污泥, 培养液为某纺织厂机器冲洗水和葡萄糖, 为达到试验效果, 预先进行为期 45 d 的驯化培养, 好氧处理后沉淀后取出水进行 COD 检验, COD 检测使用重铬酸钾法, 采用 YHCOD-100 型 COD 自动消解仪。为确保试验结果, 每个 COD 数据进行三次测量, 试验结果取其平均值, 本论文 COD 数据取自稳定运行后周期循环化平均值。

4. 试验装置

1) 芬顿反应器, 规格尺寸: $\Phi 1\text{ m} \times 4\text{ m}$, 有效水深 3 m, 有效总容积 2400 L, 采用池中心机械搅拌, 水力停留时间 4 h。

2) 中和沉淀池采用竖流式, 规格尺寸: $\Phi 1.2\text{ m} \times 4.5\text{ m}$, 上部有效水深 2.5 m, 下部污泥斗高 1.0 m, 有效总容积 4000 L, 水力停留时间 75 min。

3) 好氧试验反应器, 规格尺寸: $\Phi 1\text{ m} \times 4\text{ m}$, 有效水深 3 m, 有效总容积 2400 L。采用池中心曝气头曝气, 反应器中溶解氧(DO)浓度在 4 mg/L~6 mg/L, 污泥浓度 8000 mg/L, 污泥龄 7 d, 水力停留时间 8 h。

5. 试验结果与讨论

5.1. 芬顿-中和处理含不同浓度 SDBS 废水的去除效率研究

芬顿氧化反应采用 H_2O_2 与 FeSO_4 进行混合反应, 反应过程中产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 的电负性或亲电性高, 电子亲和能力高达 569.3 KJ, 具有很强的加成反应特性[13]。亲电子能力强的 $\cdot\text{OH}$ 进攻具有给电子能力烷基, 使其断裂, 形成小分子的化合物, 并最终氧化为 CO_2 和 H_2O [14], 同时芬顿氧化技术可以进一步氧化降解苯系物[15]。控制芬顿反应 pH 值为 3, 每升废水投加 10% 浓度的硫酸亚铁溶液 10 ml, 每升废水投加 30% 浓度的 H_2O_2 投加 1.25 ml, 反应时间为 4 h。芬顿反应结束后, 投加 10% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液调节 pH 值为 10。 Fe^{3+} 是具有较高吸附絮凝活性的絮凝剂, 据 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积常数和废水离子浓度计算得知, Fe^{3+} 在 pH 值为 4 时可完全沉淀, 溶液中 Fe 除了 Fe^{3+} , 有部分为 Fe^{2+} , 加入石灰后, 导致局部 pH 值过高会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。在碱性条件下, Fe^{2+} , Fe^{3+} 具有一定的网捕作用, 能使废水中有机大分子交联在一起, 形成胶粒或微絮体, 最终形成较大的絮体沉淀, 中和反应 75 min, 试验结果如下。

图 1 为不同 SDBS 质量比的 COD 数据图, 图中 COD 数值随着 SDBS 质量比成比例增加, SDBS 质量比达到 1.8‰ 后, 可能由于溶液中键的断裂, 导致 COD 增量明显增大。

图 2 为芬顿-中和处理不同 SDBS 混质量比与 COD 去除率的拟合函数图。根据函数图, 6 组数据均处于 95% 可信带中, 该拟合函数比较可信, 因此得到如下函数方程:

$$y = 62.581(\pm 2.23)x^{0.205(\pm 0.03)}$$

通过对方程进行分析, SDBS 混质量比与 COD 去除率在对数域成线性关系, SDBS 质量比由 0.5‰ 到 6‰, COD 去除率从 45.25% 增加到 85%, 随着废水中 SDBS 质量比的增加, COD 去除率也将小幅度增加, 出水 COD 值不稳定, 该历程表明芬顿-中和工艺对含 SDBS 废水在低质量比时效果显著, 随 SDBS

质量比的增加, 可能由于 SDBS 的增溶作用, 废水中的污染物体系更加稳定, 此时该工艺对含 SDBS 废水的处理具有一定限度, 导致处理不彻底, 同时出水 COD 值较高且不稳定, 需要进一步处理。

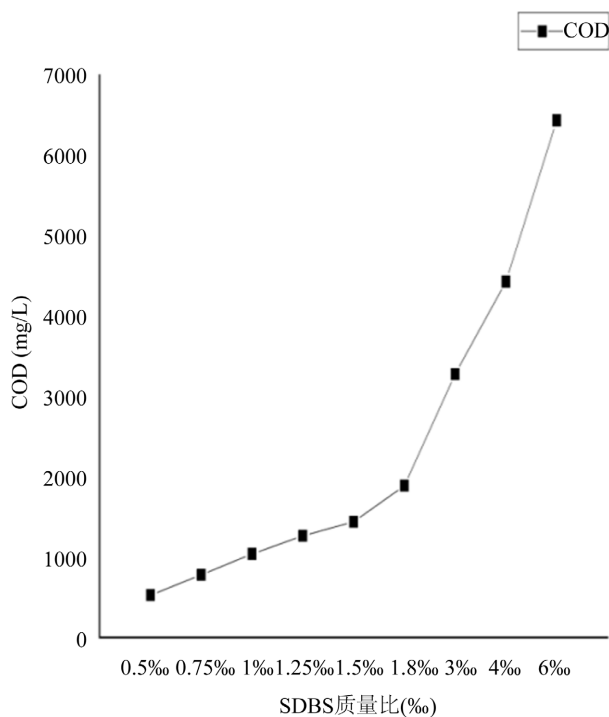


Figure 1. COD value of different SDBS quality ratios

图 1. 不同 SDBS 质量比的 COD 值

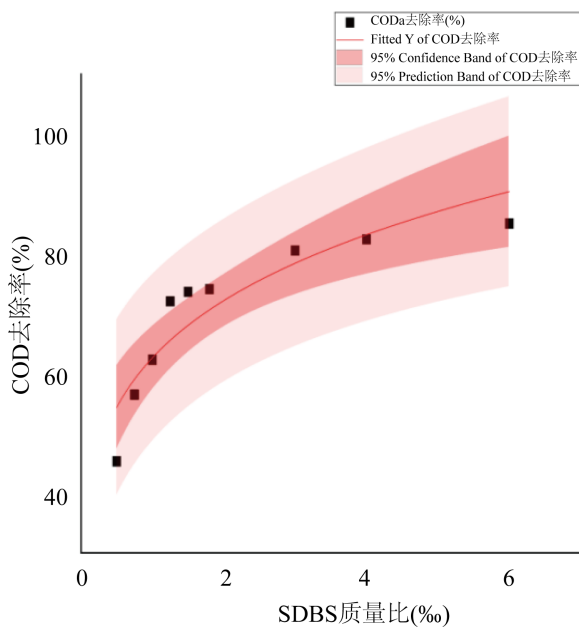


Figure 2. Fitting function graph of SDBS quality ratio and COD removal rate

图 2. SDBS 质量比与 COD 去除率的拟合函数

5.2. 芬顿 - 中和 - 好氧处理对含不同浓度 SDBS 废水的去除效率研究

废水经过芬顿 - 中和试验处理后, 进行好氧处理, 好氧接种污泥取自某纺织工厂曝气池污泥与某污水处理厂二沉淀污泥按 1:4 调配形成混合污泥, 培养液为某纺织工厂机器冲洗水和葡萄糖, 为达到试验效果, 预先进行为期 45 d 的驯化培养, 污泥浓度达到 8000 mg/L, 进水 pH 值为 10, 曝气 8 h, 运行前期每周排出部分污泥。经过该组合工艺处理后, COD 去除效果表 3 所示。

Table 3. Aerobic test effect
表 3. 好氧试验效果

序号	SDBS 混合比	原水 COD 浓度(mg·L ⁻¹)	好氧进水 COD 浓度(mg·L ⁻¹)	好氧出水 COD 浓度(mg·L ⁻¹)	好氧 COD 去除率	总 COD 去除率
1	0.5‰	526	288	131.9	45.25%	74.92%
2	0.75‰	781.2	340.5	138.2	56.41%	82.31%
3	1‰	1040	392.7	142.5	63.71%	86.30%
4	1.25‰	1265	354.2	146.7	58.58%	88.4%
5	1.5‰	1440	380.3	156.4	58.87%	89.14%
6	1.75‰	1890	490.5	159	67.58%	91.59%
7	3‰	3280	640	161	74.84%	95.09%
8	5‰	4430.5	780.6	164.6	78.91%	96.28%
9	6‰	6440	966.5	169.5	82.46%	97.37%

表 3 显示好氧进水 COD 分别在 288 mg/L~966.5 mg/L 时, 相应的好氧出水 COD 分别为 131.9 mg/L~169.5 mg/L; 在进水 COD 相差较大情况下, COD 出水值比较稳定, 好氧去除率为 45.25%~82.46%。

从表 3 中可以看出, SDBS 混合比从 0.5‰到 6‰, 原水 COD 值相差大约 6000 mg/L, 经过芬顿 - 中和 - 好氧处理后, COD 出水值基本稳定在 131.9 mg/L~169.5 mg/L, 结果表明, 该工艺对 SDBS 废水适应性较强, 处理效果明显且彻底, 出水值稳定, 为该废水后续处理或回用降低了难度。

6. 结语

采用“芬顿 - 中和 - 好氧”组合工艺处理含不同质量比的 SDBS 废水, SDBS 原水 COD 值由 526 mg/L 到 6440 mg/L, 经芬顿 - 中和 - 好氧处理后 COD 出水值由 131.9 mg/L 到 169.5 mg/L, COD 总去除率可达 74.92%到 97.37%, 不同配合比下的原水 COD 差值高达近 6000 mg/L, 而出水 COD 差值约 30 mg/L, 可见, 该工艺对含 SDBS 废水处理效果明显且彻底, 可大幅度降低该废水后期处理或回用难度, 具有一定工业推广价值。

参考文献

- [1] 刘鹏飞. 混凝 - 电催化氧化联合法去除废水中表面活性剂的研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2020.
- [2] Othman, M.Z., Ding, L.G. and Jiao, Y. (2010) Effect of Anionic and Nonionic Surfactanta on Activated Sluudge Oxygen Uptake Rate and Nitrification. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, **2**, 196-202.
- [3] 王祥荣. 纺织印染助剂生产与应用[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2005.
- [4] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991: 305.

- [5] 王君, 潘志军, 张朝红, 张向东, 温福宇, 马腾, 等. 普通锐钛型 TiO₂ 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.
- [6] 王莉, 刘静, 柳振铎, 李超华. 十二烷基苯磺酸钠淡水水质基准初探及生态风险评估[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(3): 280-290.
- [7] 秦乐乐, 李菊芳, 徐微, 秦玮, 蒋彬. 好氧接触氧化-混凝沉淀-人工湿地处理洗涤废水[J]. 中国给水排水, 2020, 36(2): 89-92.
- [8] Pereira, L.C., Oliveira de Souza, A., Bernardes, M.F.F., Pazin, M., Tasso, M.J., Pereira, P.H., et al. (2015) A Perspective on the Potential Risks of Emerging Contaminants to Human and Environmental Health. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 13800-13823. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4896-6>
- [9] 国家技术监督局. GB 8978-2017. 污水综合排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [10] Nishimura, H., Yamaguchi, D. and Watanabe, T. (2017) Cerebrosides, Extracellular Glycolipids Secreted by the Selective Lignin-Degrading Fungus *Ceriporiopsis subvermispota*. *Chemistry and Physics of Lipids*, **203**, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2016.12.006>
- [11] 范瑾初, 金兆丰. 水质工程[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009: 28-35.
- [12] 赵存和, 姚海东. UV/Fenton 工艺处理 SDBS 废水的影响因素研究[J]. 内蒙古农业大学学报(自然科学版), 2015, 36(6): 128-132.
- [13] 吴鹏. 芬顿反应处理有机废水探索[J]. 新疆有色金属, 2016, 39(z1): 72-73.
- [14] 陈玉峰, 陈日耀, 郑曦, 陈晓, 陈震. 电生成 Fenton 试剂及其对十二烷基苯磺酸钠降解的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(11): 42-47.
- [15] 涂保华, 黄鑫, 张晟, 夏前程. Fenton/生化组合工艺降解农药中间体废水苯系物[J]. 中国给水排水, 2018, 34(20): 96-100.