

Application of Surfactants in Wastewater Treatment

Chengchao Yu Biao Huang

Hubei Yuehua Detection Co., Ltd., Wuhan, Hubei, 430075, China

Abstract

China's sewage treatment is imminent, and the application of surfactant in sewage treatment is becoming more and more widespread. Because of its specific structural characteristics and properties, it has extremely important significance for sewage treatment. It has a good effect in the removal of heavy metals, using a micella enhanced ultrafiltration method. In organic matter removal, especially for the treatment of oil polluted water, it has been widely used. Among them, the air flotation method is a more common method. At the same time, surfactant also play an important role in the coagulation process. In other aspects, some biological surfactant can also be used in flotation. Surfactant are powerful, but they are still in the research stage and are not widely used. Researchers and engineers need to work hard to make surfactant play a greater role in polluted water treatment.

Keywords

surfactant; sewage treatment; heavy mental; organics

浅析表面活性剂在废水处理中的应用

余骋超 黄彪

湖北跃华检测有限公司, 中国 · 湖北 武汉 430075

摘要

中国的废水处理已是迫在眉睫, 环境化学领域中表面活性剂在废水处理中的应用也越来越广泛, 因其具有特定的结构特点和性质, 对废水处理具有极其重要的意义。其在重金属去除方面具有良好的效果, 利用的是胶束增强超滤法。在有机物去除方面, 特别是对于含油废水的处理已经得到了广泛的运用。同时, 表面活性剂在废水混凝处理过程中也有相当明显的作用。在其他方面, 一些生物表面活性剂也可以用于浮选。表面活性剂的功能强大, 但是仍处于研究的阶段, 并未广泛的使用, 还需要科研工作者和工程师们努力研究才能使表面活性剂在废水处理中发挥更大的作用。

关键词

表面活性剂; 废水处理; 重金属; 有机物

1 引言

中国是一个严重缺水的国家, 人均可用水量约为世界人均水量的 1/4 左右。随着工业、农业等产业的迅猛发展, 以及人口增长等问题导致用水量急剧增加, 其产生的废水也随之增加。目前, 国家已经出台了许多的法律法规, 如《水十条》《水污染防治法》等, 所制定的排放标准也越来越严格。如何安全、高效、低成本的处理废水, 不论是从节水或者环保角度考虑, 都是十分必要的。近两年, 国家投入大量的资金进行水污染治理。目前经济相对发达的城市均在

进行市政管网的改造, 使雨污进行分流, 可见国家目前对水污染治理的重视。当前, 水处理的方法很多, 有絮凝沉淀法、生化法、吸附法等, 其中许多方法均运用到了表面活性剂来进行处理。表面活性剂又称界面活性剂, 是一种能够显著降低液-液、固-液、气-液等界面张力的一类物质, 它能富集于界面并明显影响界面性质。表面活性剂作为一种功能性化学助剂, 被广泛应用于工业、农业生产和生活的诸多领域。尤其是“水十条”颁布以后, 人们更多地关注到其在废水处理中的优异功能特性。

2 表面活性剂的结构特点、分类和溶解性质

表面活性系溶质降低溶剂表面张力的性质。表面活性剂是一种在很低的浓度即能大大降低溶剂(一般为水)表面张力(或液-液界面张力)、改变体系的表面状态从而产生乳化和破乳、湿润和反湿润、增溶、分散和凝聚、起泡和消泡以及等一系列作用的化学物质^[1]。

2.1 结构特点

表面活性剂的分子结构具有独特的两亲性, 一部分结

【作者简介】余骋超(1986-), 男, 中国湖北荆门人, 本科, 工程师, 从事土壤和水生态环境调查与治理、生态环境保护研究。

【通讯作者】黄彪(1986-), 男, 中国湖北孝感人, 硕士, 高级工程师, 从事大气污染控制技术、水污染控制与资源化技术、生态修复技术研究。

构为亲油基（又称疏水基或憎水基）与油有亲和性，另一部分结构为亲水基（又称疏油基或憎油基）与水有亲和性。表面活性剂由于同时具备亲油基和亲水基这种结构特点，被称为两亲物质。然而，表面活性剂的这种两亲特点，在溶于水后，水分子既可以吸引其亲水基，也会排斥其亲油基，这必然会造成状态的不稳定。表面活性分子通过将其亲水基部分、亲油基部分分别浸入液相和气相，一定程度上平衡了界面的表面力场，使其达成稳定状态。

2.2 分类

2.2.1 按照离子类型分类

实际上是化学结构分类法。溶于水时，按照能否在水中离解成离子状态，表面活性剂可分为离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂。按照在水中离解生成的表面活性离子的不同种类，离子型表面活性剂又可分为阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和两性离子表面活性剂。

2.2.2 按照溶解性分类

按照溶解性的不同，表面活性剂可分为水溶性表面活性剂和油溶性表面活性剂。

2.2.3 按照相对分子质量分类

按照相对分子质量不同，表面活性剂可分为低分子型、中分子型和高分子型，其相对分子质量范围分别为100~1000、1000~10000、大于10000。工业农业生产和生活中使用最广的表面活性剂大都是低分子表面活性剂。

2.2.4 按照用途分类

按照用途不同，表面活性剂可分为表面张力降低剂、渗透剂、湿润剂、乳化剂、增溶剂、分散剂等等。此外，还有有机金属表面活性剂、含硅表面活性剂等。

2.3 溶解性质

2.3.1 离子型表面活性剂的溶解性与 krafft 点

实际应用中，选择表面活性剂的一个重要依据主要参考其水溶性或油溶性（即亲水性和亲油性）的大小。一般来说，表面活性剂在水中或“油”中的溶解度，分别与其亲水性和亲油性正相关。因此，也可用溶解度或其相关的特性来衡量表面活性剂的亲水性和亲油性。

温度是影响离子型表面活性剂在水中溶解度的重要因素，低温状态下溶解度一般不高，但会随着温度的升高逐渐升高，当在达到某一特定温度后溶解度会迅速增加，这个特定温度点称为 krafft 点（临界溶解温度）。有机物同系物中，krafft 点会随其碳链长度增加而升高。因此，影响离子型表面活性剂的亲水性与亲油性的重要因素为其 krafft 点的差异性。

2.3.2 非离子型表面活性剂的溶解性与浊点

与离子型表面活性剂不同，非离子型表面活性剂的溶解度会随着温度升高而降低乃至析出。这是因为非离子型表

面活性剂的亲水基主要是聚氧乙烯基，升高温度会破坏聚氧乙烯基与水分子结合能力。从实验中可以观察到，缓慢加热非离子型表面活性剂的透明水溶液到某一定温度后溶液开始浑浊，表面活性剂开始析出，溶液呈现浑浊的最低温度叫作“浊点”^[2]。

在亲油基相同的同系物中，非离子型表面活性剂的亲水性随环氧乙烷分子数增加而增强，浊点也随之增高。反之，环氧乙烷的分子量相同时，非离子型表面活性剂的亲油性随亲油基碳原子数增加而增强，浊点也随之越低。因此，影响非离子型表面活性剂的亲水性与亲油性的重要因素为其浊点的差异性。

3 表面活性剂在废水处理中的部分应用及其原理

3.1 表面活性剂在去除重金属离子方面的应用

目前，表面活性剂在去除重金属离子时主要运用胶束增强超滤法^[3]。20世纪70年代，为了除去水中的有机物和金属离子，国外开始研究胶束增强超滤法用于水处理，该方法主要原理系利用表面活性剂两亲分子结构特性来达到分离效果。20世纪80年代末，我国开始工业生产和应用，目前已经较广泛用于水处理工程。

超滤技术系以压力为推动力的膜分离技术之一，其分子膜具有筛分过滤作用，过滤粒径（1~20nm）推动下一般大于微滤技术但小于反渗透技术。水溶液在静压差（一般为 $1 \times 10^5 \text{Pa} \sim 6 \times 10^5 \text{Pa}$ ）的推动下通过分子膜，小于膜孔的溶剂或小分子（分子量300~500）溶质透水膜，大于膜孔的溶质或大分子（分子量大于500）集团被阻隔，分别排出，两者分别成为净化液和浓缩液，从而使水质得到净化。

考虑到废水中的需要分离的金属离子的尺寸通常不足1nm，在使用超滤膜去直接处理废水时将无法截留分离此类金属离子，因此需要形成一种载体，使金属离子附着于其上使其尺寸满足超滤膜的过滤粒径，达到被超滤膜阻隔截留的效果。1979年，Leung等^[4]首先提出用胶束增强超滤可以除去废水中被溶解的少量或微量金属离子。

表面活性剂的亲水基、亲油基分别具有极性和非极性的特性，将其加到水中后，部分表面活性剂分子会在溶液的表面富集。进一步增加表面活性剂投入量，提升其在溶液的中浓度，当超过特定浓度后，剩余的表面活性剂分子会聚集形成一种特殊的聚集体——胶束，该特定浓度称为超过临界胶束浓度（cmc）。胶束的疏水基、亲水基分别向内和向外，粒径较大（5~10nm），“相对分子质量”也较大，通常由数量不等的表面活性剂分子组成。使用此类胶束粒子吸附废水中的金属离子形成尺寸较大的胶束集团，溶液通过具有特定过滤尺寸的超滤膜，分子膜会阻隔截留金属离子，达到分离废水中金属离子的目的。其原理^[5]如图1所示。

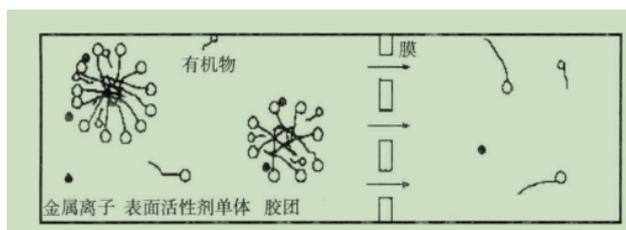


图1 胶束增强超滤法原理图

若采用如月桂醇硫酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、脱氧胆酸等阴离子表面活性剂时,受胶束外表面负电荷的吸引作用,胶束表面通过静电吸引富集废水中带正电荷的金属离子和水溶性离子性有机物,且这些离子将会稳定在胶束表面。用此法已从废水中成功去除了 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 UO_2^{2+} 、 Cr^{3+} 等金属离子,去除率一般在90%^[6-7]以上。从胶束去除废水中金属离子的机理可以看出,其去除率、静电吸附作用随离子价态变高而增大。因为水溶液中不同的金属离子与其他离子形成稳定络合物的方向各异,胶束对同价态、不同金属离子去除率也不同,金属离子被胶束静电吸附的概率随其络合容易程度降低。如 Cd^{2+} 比 Ca^{2+} 更容易与水中的 Cl^- 形成络合物,它们的去除率分别为98.8%和99.5%^[8]。用十二烷基硫酸钠处理混合离子体系时,离子去除率的次序为: $Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} = Zn^{2+}$ ^[9]。

对一些带负电荷的无机离子和水溶性离子性有机物(如染料),采用如十六烷基三甲基氯化铵等阳离子表面活性剂^[10],负电荷的离子在胶束表面富集从而利用超滤被除去。如从废水中有效地除去 CrO_4^{2-} 、 $AuCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 等。

3.2 表面活性剂在去除有机物方面的应用

在处理有机污染物的方面,以处理含油废水处理为例,生物表面活性剂广泛应用在处理含油废水的过程中。其具有安全风险低、渗透性强、处理产物简单、效率高等特点。为了达到改善原油降解率的效果,可通过加入生物表面活性剂来增大油分子的乳化性能,同时提高其溶解性及可利用性来实现。生物表面活性剂在微生物降解处理有机物的过程中有着复杂作用,不仅涉及生物方面,亦涵盖复杂的物理和化学机制。孙^[11]等研究了槐糖脂对含油污泥的生物修复作用,发现添加槐糖脂和接种混合石油烃降解菌的方法可以有效降解油污染物,实现油污的降解率达到40.1%,是一种有效的修复含油污泥的方法。但在使用生物表面活性剂降解修复有机污染物时,为了充分发挥处理效率,要注意使用环境的温度和酸碱度。

3.3 表面活性剂在废水处理中的其他应用

混凝沉降是废水处理经常使用的物化处理法。工业废水来源广泛,水质因产生的工艺不同差别较大,其中的悬浮颗粒和胶体物个体较小,所以应先在废水中加入混凝剂,使小颗粒沉降。混凝剂是能够使水中的胶体微粒相互粘接和聚集,用来去除废水中的混浊度、乳化油、色度及其他细小悬

浮物和胶体物质。它具有破坏胶体稳定性和促进胶体聚凝的功能,可分为无机和有机两大类。有机类的一大分支即表面活性剂^[12]。阴离子型有月桂酸钠、硬脂酸钠、油酸钠、松香酸钠、十二烷基磺酸钠等,阳离子型有十二烷基胺乙酸、十八烷基胺乙酸、松香胺乙酸、烷基三甲基氯化铵、十八烷基二甲基二苯乙二酮等。

生物表面活性剂的抗菌、抗病毒等作用会对废水中的各种菌类起到一定的去除作用^[13]。在废水处理的浮选技术中,模拟废水研究表明^[14],生物表面活性剂对单气泡的浮升运动和气泡群的尺寸分布有重要影响,少量的茶皂素和鼠李糖脂可以有效地抑制气泡形变、降低气泡终端速度、加强气泡稳定性、减小振幅、减小气泡群的特征尺寸和增大气泡群的比表面积,有利于废水中悬浮颗粒的去除。

4 表面活性剂在废水处理中的应用前景与展望

现阶段表面活性剂已广泛应用于废水处理事业中,随着国家不断提高环境质量的重视程度,废水的处理要求也会越来越细化。工业和农业生产、生活中需要更高效、更低成本、更广泛的应用范围的表面活性剂,表面活性剂研发尚有较大的空间值得探索。许多新型表面活性剂还处于试验阶段,例如生物表面活性剂在应用过程中会受到使用环境中的水分、温度、酸碱度、盐度、重金属离子浓度情况、氧化还原电位等环境因素的综合影响,在针对不同的目标污染物和使用目的下应该进行最优条件选择,以便满足达到理想效果和满足实际需求^[15]。

生物表面活性剂目前得到越来越多的研究者关注,但其工业化提纯成品仍旧非常困难,大多数生物表面活性剂还处于实验室和论文阶段,没有进行大规模的生产^[16],但研究者已经认可其在治理环境方面的巨大潜力。充分研究和理解生物表面活性剂的性能和应用场景,解决微生物培养过程中高成本问题,解决不同地域环境下微生物存活和繁殖问题,就能更有效地对废水进行生物降解,能更进一步使其规模化使用,进而应用于人类社会的进步。

化学表面活性剂在中国废水处理事业中得到了广泛的应用,表面活性剂的研发和生产工艺也有较大的发展。通过加入表面活性剂来分离去除废水中的重金属离子和有机污染物,具有资金投入少、处理工艺简单、处理效率高、处理能耗低等优点,应用前景良好。随着废水处理方法的不断发展,表面活性剂的应用将越来越广泛,特定为废水处理开发的表面活性剂将更加专业化。

参考文献

- [1] 沈钟,赵振国,康万利,等.胶体与表面化学[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [2] 张振,曾光明,黄瑾辉,等.利用低浓度表面活性剂胶团强化超滤处理含锌废水[J].水处理技术,2007,33(3):25-29.
- [3] Osman M M, Shslaby M N. The inhibition properties of some non-ionic surfactants on steel in chloride acid solution[J]. An-ti-corros.

- methods Mater,1997,44(5):318-322.
- [4] LEUNGPS. Ultrafiltration membranes and application[M]. New York: Cooper AREd, Plenum, 1979:415.
- [5] Hajjaji N, Rico I, Srhit A, et al. Effect of N-alkylbetaires on the corrosion of iron in 1 mol/L HCL solution[J]. Corrosion, 2003, 49(4):326-334.
- [6] 孙雨希,杨宗霖,于国辉,等. 槐糖脂生物表面活性剂和石油烃降解菌增效含油污泥生物修复研究[J].中国海洋大学学报,2017.
- [7] 王艳,王盛伟.生物表面活性剂在处理原油废水中的应用研究[J].中国高新技术企业,2009(21):115-116.
- [8] 姚同玉,李继山.阳离子表面活性剂与阻垢剂复配体系的表面活性[J].油田化学,2011,28(3):272-274.
- [9] M.El Achouri. Corrosion inhibition of iron in 1M HCL by some Gemini surfactants in the series of alkanediyl-bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide)[J]. Progress in organic coatings, 2009, 43(4):267-273.
- [10] Qiu Lingguang, Xie Anjian, Shen Yuhua. Understanding the Adsorption of Cationic Gemini Surfactants on Steel Surface in Hydrochloric Acid[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 87(2):237-240.
- [11] 孙雨希,杨宗霖,于国辉,等.槐糖脂生物表面活性剂和石油烃降解菌增效含油污泥生物修复研究[J].中国海洋大学学报,2017, 47:72-80.
- [12] 何良菊,魏德洲,张维庆.土壤微生物处理石油污染的研究[J].环境科学进展,2018(3):110-115.
- [13] 黄瑾婷,曾光明,方瑶瑶,等.基于复配胶团的强化超滤处理含镉废水[J].中国环境科学,2017,27(3):317-321.
- [14] 朱婷婷.环境友好型生物表面活性剂对浮选气泡动力学的影响研究[D].陕西:长安大学,2012.
- [15] 胡凯,许航,张怡蕾,等.分散式农村生活废水处理设施运营模式探讨[J].水资源保护,2017,33(2):63-66.
- [16] 蓝梓铭.生物表面活性剂去除城市废水厂污泥重金属的研究[D].广西:广西大学,2013.