

含十二烷基苯磺酸钠废水的多级泡沫分离研究

王超¹, 王璇¹, 应叶², 倪力军^{*2}

(华东理工大学:1. 理工优秀生部; 2. 化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要:采用多级泡沫分离装置对水中十二烷基苯磺酸钠(SDBS)进行分离富集,考察了表面活性剂溶液的浓度、离子强度、pH值、分离时间、气体流速等因素对水中十二烷基苯磺酸钠脱除率的影响。进一步采用四因素三水平正交实验进行分离条件的优化,结果表明溶液浓度为20 mg/mL,气体流速为20 L/min, pH=10, 离子强度为 2×10^{-5} mol/L时,分离5 min,可使SDBS的脱除率最高达到97%,三次平行试验SDBS的脱除率分别为96.61%、97.04%和93.93%。与单级环流泡沫分离塔(其脱除率为82%)相比,多级泡沫分离装置具有能耗比低、分离效率高的优点,具有更好的推广应用价值。

关键词:泡沫分离; 十二烷基苯磺酸钠; 表面活性剂脱除率

中图分类号:TQ 028.3; TQ 085 **文献标识码:**A

文章编号:0367-6358(2008)06-329-05

Study on Multistage Foam Separation of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate from Wastewater

WANG Chao¹, WANG Xuan¹, YING Ye², NI Li-jun^{*2}

(1. Elitist Student School of East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China

2. Chemistry and Molecular Engineering School of East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) in wastewater was separated with a multistage foam separation equipment. The influence of the initial concentration, ion intensity, pH of surfactant solution, separation time, air flow rate and other factors on the removal rate of SDBS in wastewater was studied. Separation conditions were further optimized by means of $L_9(3^4)$ orthogonal experiments. The results indicated that the highest removal rate of SDBS(97%) was obtained when SDBS initial content was 20 mg/mL, air flow rate was 20 L/min, pH=10, ion intensity of solution was 2×10^{-5} mol/L and the time of separation was 5 min. The Removal rates of SDBS of three parallel experiments were respectively 96.61%, 97.04% and 93.93%. Compared with single stage foam separation tower whose removal rate of surfactant was 82%, the multistage foam separation equipment consumed less energy and displayed a higher separation efficiency.

Key words: multistage foam separation; sodium dodecylbenzene sulfonate; removal rate of surfactant

烷基苯磺酸钠是洗衣粉中含有的重要的阴离子表面活性剂之一,它广泛存在于各类水体中^[1]。我国生产的合成洗涤剂都属阴离子表面活性剂型,

以直链烷基苯磺酸钠(LAS)为主,其产量约占合成洗涤剂总产量90%左右^[2]。由于合成洗涤剂广泛用于家庭、生活、工农业生产等各方面,其对水体的

收稿日期:2007-11-28;修回日期:2008-03-14

作者简介:王超(1987~),男,山东威海人,大学本科,主要从事应用化学的学习。* 联系人: E-mail: hardtimes@ecust.edu.cn, Tel:021-64253694

污染主要是在水体中产生大量泡沫、影响水体与空气中的氧气交换,从而导致水体自净能力下降,影响水质^[3],研究降低水体中烷基苯磺酸盐的浓度的技术具有重要的工业应用价值和环保意义。

泡沫分离(foam fractionation)又称泡沫吸附分离技术(adsorbent bubble separation technique),是利用某些物质能在气液界面浓集的性质,以气泡作为介质使混合物质得以分离的一种新型分离技术^[4],具有能耗低(可以在常温和低温下进行分离,一般在冷态下操作)、设备简单、可以连续进行、投资小等优点,被广泛应用于矿物浮选和含表面活性剂等易发泡物质的分离^[5,6]及低浓度污水、废水的处理中^[7,8]。为提高分离效率,有采用多级泡沫分离装置进行含表面活性剂等物质的水溶液的研究报道^[9]。本课题组研制的多级泡沫分离装置可以在一次分离过程中对溶液连续进行3次分离,可提高泡沫分离效率,进一步减少能耗,提高分离效率。本文采用该装置对含十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的水溶液进行泡沫分离,研究了水中的SDBS的初始浓度、离子强度、pH值、气体流速、分离时间等因素对十二烷基苯磺酸钠脱除率的影响,在此基础上通过正交实验优化了分离条件。

1 实验部分

1.1 仪器和药品:

TU-1800 PC 紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);LP100型气泵(深圳市兴日生实业有限公司);气体流量计(余姚市银环流量仪表有限公司);石英比色皿(宜兴市银星分析实验器件厂);各种常规化学实验仪器。

十二烷基苯磺酸钠(SDBS,上海凌峰化学试剂有限公司,CP);氢氧化钠(上海凌峰化学试剂有限公司,AR);盐酸(国药集团化学试剂有限公司,AR);氯化钠(国药集团化学试剂有限公司,AR)。

1.2 多级泡沫分离装置及实验步骤:

图1为本实验流程图。气泵(1)将空气打进,经过调节气体流量的活塞(2),通过气体流量计(3)后由底部通入多级泡沫分离装置(4)中进行泡沫分离,该分离塔分为三段,每段有一个气体分布板,气体经过分布板时可产生大量气泡,水中在第一段泡沫分离器中未被气泡所吸附的表面活性剂可以在第二、三段被进一步分离富集,从而取得比单级泡沫分离更好的分离效果。分离塔直径9.2 cm,塔高76 cm。泡沫分离装置有四个出入口,依次为进气口(5)、取液口(6)、注入样品口(7)、泡沫出口(8)。

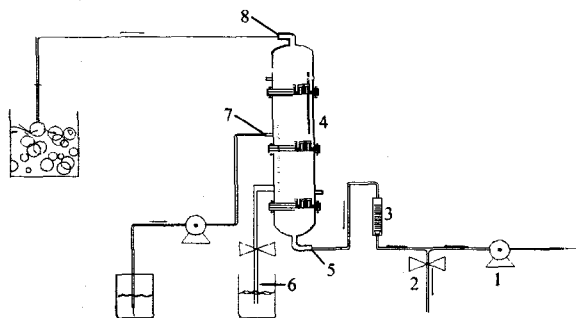


图1 多级泡沫分离流程示意图

1.3 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的紫外标准曲线

配制1.0 mg/mL的SDBS标准溶液,分别量取0.0、0.5、1.0、1.5、2.0 mL稀释至50 mL,配成浓度为0.00、0.01、0.02、0.03、0.04 mg/mL的SDBS溶液,在紫外分光光度计下测试其最大吸收波长处的吸光度。

1.4 分离时间的考察

配制0.02 mg/mL的SDBS溶液2 L,测定原始溶液的吸光度,将溶液注入装置,气体流速为15 L/min,pH值为中性,分别在3、5、8、10、12、15、20、25、30 min从装置下端出液口放出少量溶液,测定其最大吸光度。

1.5 气体流速的考察

配制5份2 L的浓度为0.02 mg/mL的SDBS溶液并测定其吸光度,在5个气体流速下进行分离实验,每次分离10 min后测定溶液的最大吸光度。

1.6 初始液浓度的考察

称取适量SDBS于烧杯中溶解,分别配成0.01、0.01、0.02、0.02、0.03 mg/L的SDBS于2 L烧杯中并从1~5编号,搅拌均匀制成原液。取1号中的原液于比色皿中,用分光光度计测得其吸光度,将气体流速调到15 L/min,pH值为中性,将剩余原液从进料口注入泡沫分离器,分离10 min后,从出料口取出残液于比色皿中,测得其最大吸光度。依此类推,测出剩余原液的数据并记录。

1.7 pH值的考察

称取0.3234 g的SDBS,配制成800 mL的溶液,每次实验量取100 mL的溶液稀释2 L,调节每组溶液的pH,使pH=1、2、3、4、5、6、8、9、10、11、12,测定不同pH下溶液的最大吸光度,然后在流速为15 L/min进行分离实验,10 min后测定分离后溶液的最大吸光度。

1.8 离子强度的考察

称取0.3987 g的SDBS,配制成1000 mL的溶液,然后称取0.0587 g的NaCl,配制成1 L的溶液,

量取 100 mL 的 SDBS 溶液和 10 mL 的 NaCl 溶液, 稀释成 2 L, 配成离子浓度为 5×10^{-6} mol/L 的 SDBS 溶液, 对离子浓度为 2×10^{-5} 、 4×10^{-5} 、 6×10^{-5} mol/L、 1×10^{-4} mol/L、0.01、0.2 mol/L 只需扩大相应的 NaCl 溶液的体积, 并测定原溶液的吸光度, 然后注入装置中分离 10 min 后测定溶液的最大吸光度。

1.9 多级泡沫分离条件的正交优化

根据单因素实验的结果, 分别选取 SDBS 浓度为 20、25、30 mg/mL, 气体流速为 15、20、25 L/min, pH=9、10、11, 离子强度为 5×10^{-6} mol/L、 2×10^{-5} mol/L、 4×10^{-5} mol/L, 采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行 SDBS 水溶液的多级泡沫分离实验。收集多级泡沫分离装置出口处的溶液并测试溶液的紫外最大吸光度。

2 结果与讨论

2.1 SDBS 溶液的紫外标准工作曲线

图 2 为某浓度下的 SDBS 水溶液的紫外吸收光谱, 由该图可知, SDBS 水溶液的最大吸收波长在 223 nm。其余浓度下的 SDBS 水溶液的紫外吸收光谱也与此相似。

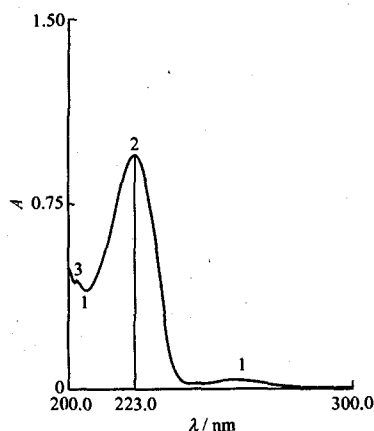


图 2 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液的紫外吸收光谱图

SDBS 溶液紫外最大吸光度 (A_{223}) 与浓度 (c , mg/mL) 之间的关系如图 3 所示。由该图实验点回归得到的 SDBS 的标准工作曲线为 $c = -40 \times 10^{-4} + 0.03307 \times A$, 其中 c 为 SDBS 的浓度, A 为溶液在波长 223 nm 处的吸光度。该工作曲线的相关系数 $r = 0.99844$, 线性范围为: 10~30 mg/L。

2.2 分离时间对分离效果的影响

图 4 表明: 在 5 min 内, 分离时间对 SDBS 的脱除率影响很显著。在 10 min 后, 水中的十二烷基苯磺酸钠脱除率虽然有一定幅度的变化, 但基本不变。这是因为分离时间越长, 剩余液中表面活性剂浓度越低, 表明活性剂的分离越难进行。文献报道至一

定时间后, 泡沫分离便不能继续^[10], 这与本文结果相似。最终确定每次实验的分离时间为 10 min, 正交优化实验的分离时间范围为 5~10 min。

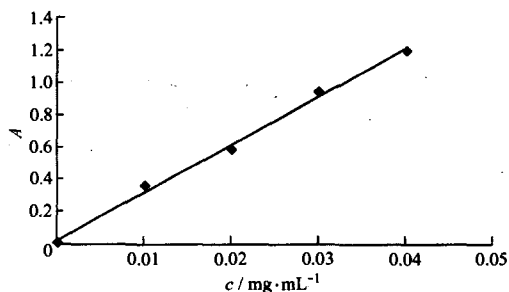


图 3 SDBS 溶液的紫外标准工作曲线

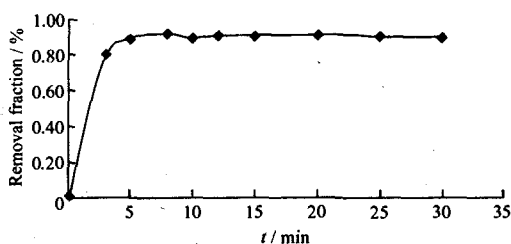


图 4 泡沫分离时间与 SDBS 脱除率的关系

2.3 气体流速对分离效果的影响

在单级泡沫分离时, 提高气体流速, 会增加吸附作用的表面积, 产生气泡的量就会增加, 泡沫在分离装置停留的时间就会减少。使得泡沫的液膜层中的水分来不及流出泡沫就冲出了分离装置, 结果导致泡沫中分离的 SDBS 浓度下降。而在气体流速较低的时候, 则有利于分离进行^[11]。但是为了保持一个必要的泡沫层高度, 装置的气体流量不能低于一个临界值^[12]。本文采用的是多级泡沫分离装置, 与上述结果有所不同。图 5 表明, 气体流速在 20 L/min 的时候 SDBS 的脱除率最小, 而气流速度在 10~20 L/min 与 20~30 L/min 之间时, SDBS 的脱除率呈现出先上升后下降的对称趋势, 在 15 L/min 和 25 L/min 时 SDBS 的脱除率最大。由此确定后面的正交实验优化时, 适宜的气体流速应在 15~25 L/min 之间。

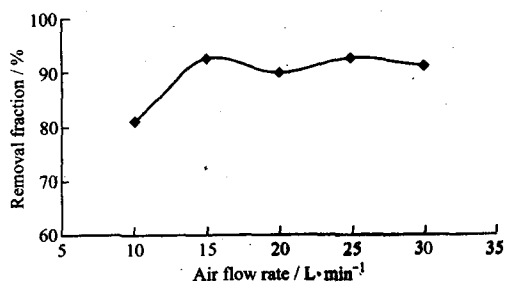


图 5 气体流速与 SDBS 脱除率的关系

2.4 初始液浓度对分离效果的影响

在一定的气液比下,若进料浓度太低,形成的泡沫不稳定,易聚并破碎而造成残留液浓度增高,分离效果下降^[13]。由图 6 知:SDBS 的脱除率与水中 SDBS 的浓度呈正相关。由此确定正交实验优化条件时,初始液浓度范围取 20~30 mg/L。

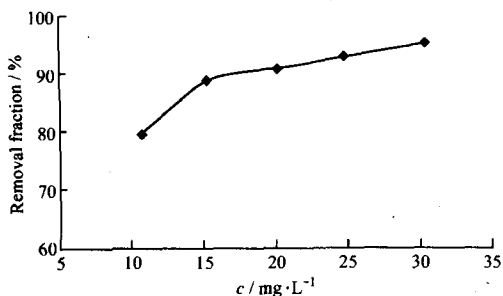


图 6 SDBS 溶液的初始浓度与 SDBS 脱除率的关系

2.5 pH 对分离效果的影响

实验结果表明 pH 值对泡沫分离效果的影响与气体流速相似,如图 7,在 pH=3 和 pH=10 左右处分别达到 SDBS 的脱除率最大。也就是说,pH 太大和太小都会影响泡沫分离的效果。分离条件的正交实验优化采用 pH 值范围为 9~11。

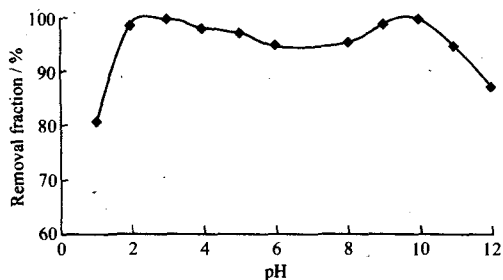


图 7 溶液 pH 值与 SDBS 脱除率的关系

2.6 溶液离子强度对分离效果的影响

图 8 给出了离子浓度与 SDBS 脱除率的关系。结果表明随着离子浓度的增加,SDBS 的脱除率呈微弱的下降趋势。这与文献[14]结果一致。Krlt 等^[15]认为,增加盐溶液浓度,能够加快泡沫产生的速度,有利于增加表面活性物质在气-液界面的吸附,但同时导致排水速度的减慢,增加了泡沫的含水量,富集比因此下降。因此,离子强度不宜过高,根

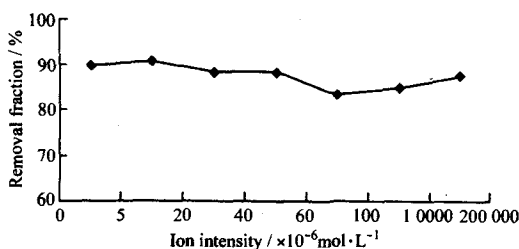


图 8 离子浓度与 SDBS 脱除率的关系

据图 8,本文选取 $5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$ 离子强度作为正交实验优化的范围。

2.7 正交实验优化结果

从表 1 可知:初始溶液中 SDBS 浓度的变化产生的极差(8.67)最大,而另外三个因素的极差基本相同,均在 3 附近。说明初始溶液中 SDBS 的浓度是影响 SDBS 脱除率的最主要的因素。表中 2 号实验的脱除率达到 99%,但是几次重复性验证试验的 SDBS 脱除率只能达到 94%。

根据极差分析结果,最终选取最优实验条件,即 SDBS 初始浓度为 20 mg/mL,气体流速为 25 L/min,pH=10,离子强度为 2×10^{-5} mol/L,在此条件下进行 3 次平行实验,SDBS 的脱除率分别为 96.61%、97.04%和 93.93%。

表 1 采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行 SDBS 多级泡沫分离的结果

No.	Initial concentration / mg·mL ⁻¹	Air flow rate / L·min ⁻¹	pH	Ion intensity / mol·L ⁻¹	Removal fraction of SDBS / %
1	20	15	9	5.0×10^{-6}	95.29
2	20	20	10	2.0×10^{-5}	99.00
3	20	25	11	4.0×10^{-5}	96.88
4	25	15	10	4.0×10^{-5}	93.41
5	25	20	11	5.0×10^{-6}	88.86
6	25	25	9	2.0×10^{-5}	97.01
7	30	15	11	2.0×10^{-5}	87.79
8	30	20	9	4.0×10^{-5}	87.03
9	30	25	10	5.0×10^{-6}	90.33
I/3	97.06	92.16	93.11	91.49	
II/3	93.09	91.63	94.25	94.60	
III/3	88.38	94.74	91.17	92.44	
R/%	8.67	3.11	3.07	3.10	

3 结 论

分离时间、气体流速、初始液浓度、pH、离子强度等因素均对低浓度(10~30 mg/L)的十二烷基苯磺酸钠(SDBS)水溶液中 SDBS 的多级泡沫分离效果有影响,其中溶液的 SDBS 初始浓度对多级泡沫分离效果的影响最大。在多级泡沫分离装置中,气体流速对表面活性剂脱除率的影响方式与单级泡沫分离不同。当初始 SDBS 溶液浓度为 20 mg/mL、气体流速为 25 L/min、pH=10、离子强度为 2×10^{-5} mol/L 时,可使 SDBS 的脱除率达到 94%~97%,该结果优于普通单级环流泡沫分离塔(其表面活性剂的脱除率为 82%)^[16]。与单级泡沫分离相比,本文采用的多级泡沫分离装置具有能耗比低、分离效率高的优点,具有更好的推广应用价值。

位, Cr^{3+} 处于畸变的八面体环境。

表 3 配合物的主要键长/nm

化学键	键长	化学键	键长
Cr(1)-O(1)	0.1964(4)	Cr(1a)-O(1a)	0.1964(4)
Cr(1)-O(2)	0.1970(4)	C(2)-C(4)	0.1509(4)
Cr(1)-O(3)	0.1975(5)	Cr(1a)-O(2a)	0.1970(4)
C(2)-C(3)	0.1232(10)	Cr(1a)-O(3a)	0.1975(5)
O(1)-C(1)	0.1275(6)	C(1)-C(2)	0.1492(2)
O(1a)-C(1)	0.1248(6)		

表 4 配合物的主要键角/(°)

化学键	键角	化学键	键角
Cr(1)-O(1)-O(3)	90.3(2)	O(1)-Cr(1)-O(5)	89.5(2)
Cr(1)-O(2)-O(4)	90.5(2)	O(1)-Cr(1)-O(6)	90.2(2)
O(2)-Cr(1)-O(3)	90.7(5)	O(2)-Cr(1)-O(6)	89.2(2)
O(2)-Cr(1)-O(4)	89.8(2)	O(2)-Cr(1)-O(5)	90.4(2)
O(2)-Cr(1)-O(1)	179.5(10)	O(1a)-Cr(1a)-O(2a)	180.3(2)
O(4)-Cr(1)-O(5)	181.3(14)	O(3a)-Cr(1a)-O(6a)	179.7(8)

表 5 配合物的部分非氢原子坐标和热参数

原子	x	y	z	$U_{\infty}/\text{nm}^2(10^2)$
Cr(1)	0.1645(2)	0.8680(2)	0.2420(1)	0.052(2)
Cr(1a)	0.3393(2)	0.8855(2)	0.2504(2)	0.055(1)
O(1)	0.1230(4)	1.0059(3)	0.1475(3)	0.066(2)
O(1a)	0.2790(3)	1.0273(4)	0.1600(2)	0.072(2)
O(2)	0.2193(3)	0.7320(4)	0.3365(3)	0.070(1)
O(2a)	0.3659(3)	0.7435(5)	0.3418(2)	0.085(2)

(上接第 332 页)

参考文献:

- [1] 莫 苹, 黄玉明. HPLC-UV 检测法测定废水中十二烷基苯磺酸钠[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2007, 29(1): 65-68.
- [2] 董红星, 裴 健, 刘 剑. 泡沫分离法的现状与研究进展[J]. 化工时刊, 2004, 18(5): 20-22.
- [3] Maruyama H, Suzuki A, Seki H, *et al.* Enrichment in axial direction of aqueous foam in continuous foam separation [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 30(3): 253-259.
- [4] Yamamoto O. Apparatus for gas diffusion and foam separation and wastewater treatment system [P]. JP 2005125205 A2 2005-05-19.
- [5] 王远明, 邓 修, 周永传. 阻尼分布式泡沫分离塔处理合成洗涤剂生产废水的研究与应用[J]. 化学世界, 2003, 44(10): 517-519.
- [6] Darton R C, Supino S, Sweeting K J. Development of a multistaged foam fractionation column [J].

参考文献:

- [1] Sun Y J, Mally A K, Ramirez J, *et al.* The biomimetic $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ decreases plasma cholesterol and triglycerides in rats: towards chromium-containing therapeutics[J]. *JBIC*, 1999, 4: 838-845.
- [2] Masters V M, Sharrd C A, Murray K S, *et al.* Synthesis, structure and magnetism of the oxalato-bridged chromium(III) complex $[\text{NBu}_4]_4[\text{Cr}_2(\text{O}_x)_5] \cdot 2\text{CHCl}_3$ [J]. *Dolton Trans*, 1998: 413-416.
- [3] Vernon C G, Clairen C R, *et al.* Synthesis, structure and ethylene polymerization behaviour of Low valent β -diketiminium chromium complexes [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2001: 1 895.
- [4] Kou H Z, Gao S, Li Y D, *et al.* Characterization of cyano-bridged Gd(III)-Cr(III) complexes with one-dimensional and nanoscaled square structures [J]. *Inorg Chem*, 2002, 41: 4756-4762.
- [5] Ralfs, Arnd B, Horste, *et al.* Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a ferromagnetically couple deflator-bridged dinuclear chromium(III) complex with a substituted tetrahydroalene derivative as ligand [J]. *Inorg Chem*, 1996, 35: 7493-7499.
- [6] Vernon C G, Claire, Carl R, *et al.* Synthesis, structure and ethylene polymerization behavior of Low valent β -decontamination chromium complexes [J]. *Euro Inorg. Chem.*, 2001: 1 895.
- [7] 李新生, 黄德友, 林森, 等. 吡啶羧酸铬配合物的合成及其生物活性[J]. 南昌大学学报(理科版), 2003, 27(2): 168.
- [8] Chemical Engineering and Processing, 2004, 43: 477-482.
- [7] 邓华陵, 胡之德. 水溶液中微量氯代十六烷基吡啶和十二烷基苯磺酸钠的分批泡沫分离行为研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2002, 38(2): 88-95.
- [8] Yoshiyuki O. Foam Separation Processes [M]. *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, 2001, 173-184.
- [9] 宋 沁. 泡沫分离法处理含阴离子表面活性剂废水 [J]. 污染防治技术, 2000, 13(2): 123-124.
- [10] Krit K, John F. S, Somchai O, *et al.* Surfactant recovery from water using foam fractionation: Effect of temperature and added salt [J]. *Separation Science and Technology*, 1999, 34(2): 157-172.
- [11] Ji Z L, Liu T, Li P, *et al.* Fluid-Circling and Bubbling Method to Separate LAS from Waste Water of Detergent [J]. *Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology*, 2001, 15(1): 13-15.