

基于饱和沉淀 $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ 及结合 MBFGA1 絮凝沉降去除罗丹明 b

杨朝晖^{1,2†}, 龚家宽^{1,2}, 曾光明^{1,2}, 徐锐^{1,2}, 黄兢^{1,2},
熊炜平^{1,2}, 徐海音^{1,2}, 张燕茹^{1,2}, Kito Ahmad^{1,2}

(1. 湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南长沙 410082;
2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 湖南长沙 410082)

摘要: 通过提高溶液中十二烷基苯磺酸钙($\text{Ca}(\text{DBS})_2$)沉淀的析出, 结合微生物絮凝剂 GA1(MBFGA1)对 $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ 的絮凝作用, 将阳性染料罗丹明 b(RB)从溶液中絮凝去除。在整个絮凝过程中, 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)增溶 RB 分子, 然后在过量 Ca^{2+} 的影响下, 增溶了 RB 分子的 $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ 悬浮物充分析出, 最后被 MBFGA1 絮凝沉淀。为了提高 RB 的去除效率, 采用响应面分析法(RSM)对 Ca^{2+} 、SDBS 及 MBFGA1 初始浓度进行优化。实验结果表明, 最优条件下(SDBS: 2.67 mmol/L、 Ca^{2+} : 5.61 mmol/L、MBFGA1: 4.34 mL/L), RB 和 SDBS 去除率达到 99.80% 和 90.03%, 其出水 COD 值为 89.69 mg/L, 低于国家工业废水排放标准, 无需进行后续处理。同时, 采用环境扫描电镜(ESEM)来探讨 RB 的絮凝去除机理以及 SDBS 和 Ca^{2+} 之间的相互作用。当 Ca^{2+} 初始浓度相对 SDBS 初始浓度过量时, 增溶 RB 分子的 SDBS 胶团(SDBS-RB 胶团)会与 Ca^{2+} 反应生成被 RB 分子附着的 $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ 颗粒($\text{Ca}(\text{DBS})_2$ -RB 颗粒), 最后 $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ 颗粒被 MBFGA1 絮凝沉降; 而当 SDBS 初始浓度相对 Ca^{2+} 初始浓度过量时, $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ 颗粒会逐渐复溶并生成大量的附着 Ca^{2+} 的 SDBS 胶团。

关键词: 罗丹明 b; 胶团; 十二烷基苯磺酸钙; 十二烷基苯磺酸钠; 微生物絮凝剂; 增溶
中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A

Removing Rhodamine b Based on Enhanced Precipitation of Calcium Dodecyl Benzene Sulfonate Combined with Microbial Flocculation GA1

YANG Zhaohui^{1,2†}, GONG Jiakuan^{1,2}, ZENG Guangming^{1,2}, XU Rui^{1,2}, HUANG Jing^{1,2},
XIONG Weiping^{1,2}, XU Haiyin^{1,2}, ZHANG Yanru^{1,2}, Kito Ahmad^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control(Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract: Cationic dye of rhodamine b (RB) was removed by the enhanced precipitation of calcium dodecyl benzene sulfonate($\text{Ca}(\text{DBS})_2$) from aqueous solution and the($\text{Ca}(\text{DBS})_2$) particles were flocculated by microbial

* 收稿日期:2017-12-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51578223,51521006,51378189), National Natural Science Foundation of China(51578223, 51521006,51378189)

作者简介: 杨朝晖(1963—), 男, 湖南长沙人, 湖南大学教授, 博士生导师

† 通讯联系人, E-mail: yzh@hnu.edu.cn

flocculant GA1. During this process, the sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) solubilized the RB molecular, and under the effect of excessive amount of Ca^{2+} , the SDBS micelles and the RB containing calcium dodecyl benzene sulfonate particles (CDBS-RB particles) were precipitated and finally flocculated by microbial flocculant GA1. The response surface methodology (RSM) was applied to optimize the reaction conditions including Ca^{2+} dosage, SDBS dosage and MBFGA1 dosage to increase the RB removal rate. When the initial concentration of RB was 50 mg/L and pH was 10, the optimal flocculation condition was SDBS dosage (2.67 mmol/L), Ca^{2+} dosage (5.61 mmol/L) and MBFGA1 dosage (4.34 mL/L). Under this optimal conditions, the RB and SDBS removal rate were 99.80% and 90.03%, and the effluent value of COD is 89.69mg/L, which was lower than the national emission standard and did not need subsequent processing. The environmental scanning electron microscope (ESEM) analysis was used to explore the RB removal process and the reaction mechanism between Ca^{2+} and SDBS. In addition, when Ca^{2+} dosage was enough compared with SDBS dosage, the SDBS micelles containing RB molecular (SDBS-RB micelles) could assemble and shift to the formation of CDBS-RB particles. Finally, the CDBS-RB particles were flocculated by MBFGA1; When SDBS dosage was relatively excessive, the SDBS micelles could form in the solution and CDBS-RB particles could redissolve gradually in order to provide Ca^{2+} for the SDBS micelles.

Key words: rhodamine b; micelles; calcium dodecyl benzene sulfonate; sodium dodecyl benzene sulfonate; microbial flocculant; solubilization

随着近年来人们对化学纺织品需求量的增加,大量的印染废水被排放到自然水体中,造成了严重的水污染.由于印染废水对人类及水生生物的致癌性和致畸性而引起了人们的广泛关注^[1-2].在传统的处理印染废水的方法中,絮凝法被认为投入低、反应时间短、易操作而广泛应用于实际废水处理中.然而,许多可溶性染料如罗丹明 b(RB)由于其高度的水溶性而很难用絮凝法直接去除,这成为限制絮凝技术持续发展的重要因素^[3-4].

十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对重金属以及阳离子染料具有良好的增溶作用,现已广泛应用于胶团强化超滤(MEUF)技术中^[5].其作用机理是当 SDBS 的浓度高于或等于其临界胶束浓度时, SDBS 单体会聚集形成 SDBS 胶团,该胶团对重金属及染料具有良好的增溶效果.现有文献表明,在 SDBS 与 Ca^{2+} 的相互作用中, SDBS 的浓度起着主导作用.当 SDBS 浓度低于 1 CMC 时, SDBS 主要以 SDBS 单体存在于溶液中并与 Ca^{2+} 反应生成 $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ 沉淀;而当 SDBS 浓度高于临界胶束浓度(1 CMC, 1CMC=1.2 mmol/L)时, SDBS 主要是以 SDBS 胶团存在于溶液中,且 SDBS 胶团会不断复溶 $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ 沉淀^[6-7].课题组已有研究表明^[8],表面活性剂 SDS 可增溶 MB 形成胶团,在 Ca^{2+} 与 MBFGA1 的作用下可达到去除的效果.本文首次将 SDBS 对 RB 的增溶作用及 Ca^{2+} 与 SDBS 相互作用结合起来,并使用 MBFGA1 将其

产物絮凝沉淀,达到高去除效率.由于 SDBS 具有较低的临界胶束浓度,其用量大大降低,节约了成本,且其产出污泥量也大大降低,进一步为工业化应用奠定了基础.本研究主要探讨 SDBS、 Ca^{2+} 和 MBFGA1 初始浓度对 RB 去除率的影响,采用 RSM 方法对各单因素进行优化,寻找最佳反应条件,并结合 ESEM 方法对 RB 去除机制以及 SDBS 与 Ca^{2+} 的相互作用机制进行探讨.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

罗丹明 b、SDBS (1 CMC=1.2 mmol/L)^[8]、 CaCl_2 、NaOH、HCl 均为分析纯试剂.MBFGA1 发酵液由多黏类芽孢杆菌 GA1 产得,其有效成分质量浓度为 15.05 g/L.

1.2 实验过程

先配置一定浓度的 RB 溶液,盛装在 1 000 mL 的烧杯中并将其 pH 调至 10,然后依次将已知浓度的 SDBS、 CaCl_2 和 MBFGA1 溶液加入烧杯中,控制添加到烧杯中溶液总体积为 1 000 mL,再将烧杯放置于六联搅拌器上进行搅拌,先以 200 r/min 快速搅拌 5 min,再以 40 r/min 慢搅 30 min,最后静置沉降 40 min.上述步骤完成后,在距上清液 2 cm 处进行取样,所取水样一部分直接用来测量 RB 的浓度和 ze-

ta 电位,另一部分需通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后再测
量 Ca^{2+} 和 SDBS 浓度。

1.3 计算与分析

采用紫外-可见分光光度计法在波长为 552 nm
处测得 RB 的浓度, SDBS 和 Ca^{2+} 浓度分别采用两相
滴定法和 EDTA 滴定法测得. RB 去除率的计算公式
如下:

$$\text{REM} = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: C_0 为初始 RB 质量浓度, mg/L ; C_1 为剩余 RB
质量浓度, mg/L .

ESEM 分析: 将絮体取出后, 进行冷冻真空干
燥, 然后放入环境扫描电子显微镜上观察表面形态.
ESEM 仪器工作电压为 20 kV .

1.4 RSM 分析

采用中心复合设计 (CCD), 以 RB 去除率为响
应值, 对 SDBS (x_1), Ca^{2+} (x_2) 和 MBFGA1 (x_3) 三因素
进行优化, CCD 的二阶模型见式 (2).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^m \beta_{ii} x_i^2 \quad (2)$$

式中: y 为响应值; x_i 和 x_j 为相互独立的影响因子; β_0
为偏移项; β_i 为 x_i 的线性效应因子; β_{ii} 为 x_i 的二次
效应因子; β_{ij} 为 x_i 和 x_j 之间的交互作用效应因子.

2 结果与分析

2.1 SDBS 初始浓度的影响

2.1.1 SDBS 初始浓度对 RB 去除率的影响

RB 溶液初始质量浓度为 50 mg/L , MBFGA1 初
始体积浓度为 4 mL/L , Ca^{2+} 初始浓度分别为 5 mmol/L 、 7 mmol/L 、 9 mmol/L 时, SDBS 初始浓度对 RB 去
除率的影响如图 1 所示. 由图可见, 当 Ca^{2+} 初始浓度
固定在 5 mmol/L 时, 随着 SDBS 初始浓度从 0.4 mmol/L 增至 2 mmol/L , RB 去除率几乎直线上升至
 99.24% ; 接着 SDBS 初始浓度从 2 mmol/L 增至 3.6 mmol/L 时, RB 去除率几乎保持不变且维持在 99%
以上, 随着 SDBS 初始浓度继续增至 17 mmol/L , RB
去除率降低至 0% . 由图 1 可知, 当 SDBS 初始浓度
低于 1.2 mmol/L (1 CMC) 时, 仍对 RB 具有一定的去
除效果. 其原因一方面可能是由于 RB 在溶液中解
离成阳离子, 该阳离子可导致 SDBS 基团间斥力变
小, 从而导致 SDBS 的临界胶束浓度变小^[9]; 另一方
面还可能是因为预胶团的形成^[10]. 在图 1 中, 当 Ca^{2+}
初始浓度为 5 mmol/L , SDBS 初始浓度为 2 mmol/L

时, RB 去除率取得最大值, 尽管在 1.2 mmol/L
(1 CMC) 有 SDBS 胶团产生, 但不足够增溶所有的
RB 分子, 因而当 SDBS 浓度达到 2 mmol/L 时, RB
去除率最高. 已有文献表明^[6-7, 11], Ca^{2+} 能与 SDBS
单体反应生成 $\text{Ca}(\text{DS})_2$ 沉淀, 且它们之间是一个动态
平衡的关系. 因此可推测, SDBS-RB 胶团会解体为
SDBS-RB 单体, 且它们之间保持着动态平衡, Ca^{2+}
可与 SDBS-RB 单体反应生成 CDBS-RB 悬浮物, 该悬
浮物再进一步被 MBFGA1 絮凝沉淀. 据此可得出,
在 2 mmol/L SDBS 初始浓度下, 5 mmol/L Ca^{2+} 初始
浓度是相对 SDBS 初始浓度足量的, 且在 2 mmol/L SDBS
初始浓度处, Ca^{2+} 与 SDBS-RB 单体已充分反应.

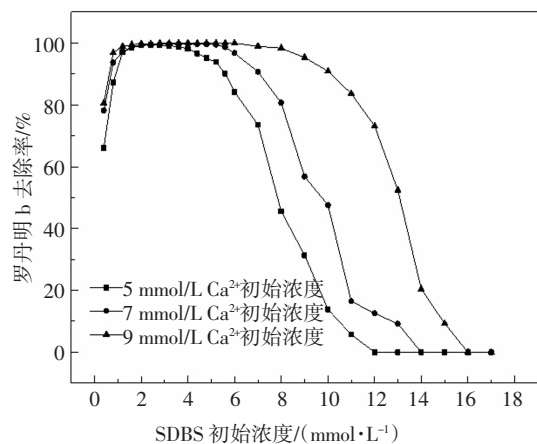


图 1 SDBS 初始浓度对 RB 去除率的影响

Fig.1 Effects of SDBS initial concentration
on the RB removal efficiency

当 Ca^{2+} 初始浓度为 5 mmol/L 时, 随着 SDBS 初
始浓度从 2 mmol/L 增至 3.2 mmol/L , RB 去除率几乎
没有变化, 且有 99% 以上的去除率, 这说明 SDBS 浓
度在 0.4 mmol/L 至 3.6 mmol/L 这个范围内, 5 mmol/L
 Ca^{2+} 初始浓度相对 SDBS 初始浓度都是足量的, 因
此, RB 去除率几乎维持不变.

随着 SDBS 浓度从 3.6 mmol/L 增至 12 mmol/L ,
罗丹明 b 的去除率几乎从 99.14% 直线下降至 0% ,
且在这一阶段, 可清晰地看到烧杯底部的红色絮体
不断减少, 直至消失. 对比 5 mmol/L Ca^{2+} 初始浓度,
 3.6 mmol/L SDBS 投加浓度是过量的. 因此, SDBS 胶
团开始出现, 并不断吸附增溶在 CDBS 颗粒上的 RB
分子和 Ca^{2+} , 随着 SDBS 初始浓度的继续升高,
CDBS 颗粒逐渐溶解直至消失^[6, 11], 也使得 RB 去
除率逐渐降低最后降至 0% . 图 2 所示残余 Ca^{2+} 的变
化量也验证了这一猜想. 因而随着 SDBS 初始浓度从
 12 mmol/L 继续升高, RB 去除率也不再有任何变

化,此时已完全变成了澄清的红色溶液体系。

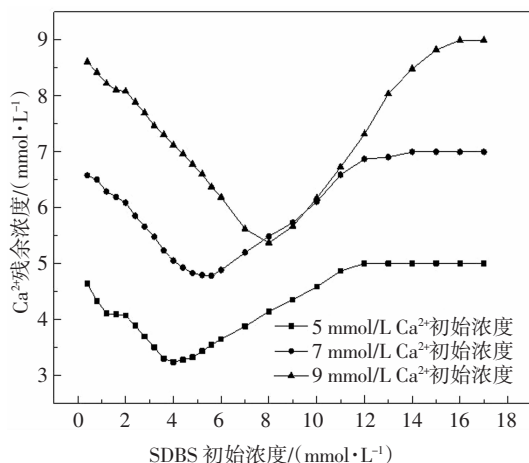


图2 SDBS初始浓度对溶液中Ca²⁺残余浓度的影响

Fig.2 Effects of SDBS initial concentration on the Ca²⁺ residual concentration in solution

图1中,当Ca²⁺初始浓度分别为7 mmol/L和9 mmol/L时, RB 的去除率变化曲线与5 mmol/L Ca²⁺初始浓度时的变化曲线基本相似, RB 最大去除率均在2 mmol/L SDBS 初始浓度取得,分别为99.3%和99.7%。由此可见,即使SDBS浓度高于1.2 mmol/L (1 CMC),只要体系中Ca²⁺是足量的, SDBS-RB 胶团就会不断解体成SDBS-RB 单体,并与Ca²⁺反应生成CDBS-RB 颗粒。当Ca²⁺初始浓度分别为5 mmol/L、7 mmol/L和9 mmol/L时,其所能反应的SDBS-RB 单体的浓度范围也会增加,因而其开始复溶的点也会相应推后,在5 mmol/L、7 mmol/L和9 mmol/L Ca²⁺浓度处,其开始复溶的点分别为3.6 mmol/L、5.2 mmol/L和6 mmol/L SDBS 投加量处,即RB去除率开始下降点。

2.1.2 SDBS初始浓度对SDBS与Ca²⁺相互作用的影响

RB溶液质量浓度为50 mg/L, MBFGA1 初始体积浓度为4 mL/L, Ca²⁺初始浓度分别为5 mmol/L、7 mmol/L、9 mmol/L时, SDBS 初始浓度对溶液中Ca²⁺残余浓度的影响如图2所示。随着SDBS初始浓度的升高, 3条曲线都呈现先下降再上升的趋势,且3条曲线都有一个最低点。在该点处, SDBS 胶团开始吸附CDBS颗粒中的Ca²⁺, 导致CDBS颗粒被复溶。以5 mmol/L Ca²⁺初始浓度为例,当SDBS浓度从0.4 mmol/L增至3.6 mmol/L时,上清液中残余Ca²⁺浓度开始下降,这是由于大量CDBS(或CDBS-RB)颗粒的形成而造成的;随着SDBS初始浓度从4 mmol/L增至17 mmol/L,上清液中残余的Ca²⁺浓度逐渐上

升,因在此时, SDBS 初始浓度对比Ca²⁺初始浓度是过量的,故溶液中形成的SDBS胶团会不断吸附CDBS-RB颗粒中的Ca²⁺,从而使溶液中CDBS-RB颗粒解体并不断减少, Ca²⁺残余浓度不断升高。文献表明由于SDBS胶团上存在大量的吸附位点,且该胶团对Ca²⁺的吸附能力强于Na⁺^[7, 12],因此,在CDBS-RB颗粒复溶的过程中,其实是Ca²⁺置换SDBS胶团中吸附的Na⁺。

2.2 Ca²⁺初始浓度的影响

2.2.1 Ca²⁺初始浓度对RB去除率的影响

RB溶液质量浓度为50 mg/L, MBFGA1 初始体积浓度为4 mL/L, SDBS 初始浓度分别为2.4 mmol/L、3.6 mmol/L、4.8 mmol/L时, Ca²⁺初始浓度对RB去除率的影响如图3所示。3条曲线均是RB去除率先上升至最大值99.7%,然后保持不变。当Ca²⁺初始浓度很低时, SDBS 初始浓度相对Ca²⁺初始浓度过量,此时吸附着Ca²⁺的SDBS胶团大量存在。随着Ca²⁺初始浓度不断升高,吸附着Ca²⁺的SDBS胶团会不断解体并生成CDBS-RB颗粒,当Ca²⁺初始浓度对比SDBS初始浓度足量时, RB去除率达到最大值,且不再随着Ca²⁺初始浓度的升高而升高。

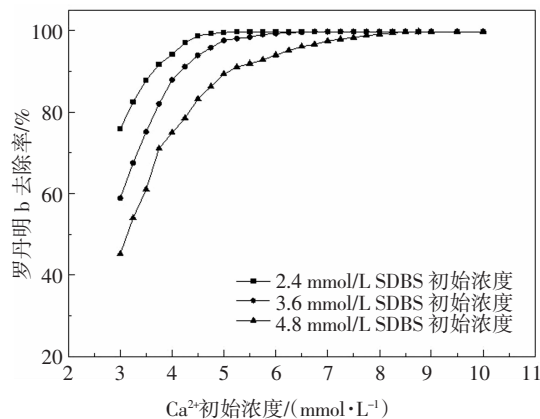


图3 Ca²⁺初始浓度对RB去除率的影响

Fig.3 Effects of Ca²⁺ initial concentration on the RB removal efficiency in solution

2.2.2 Ca²⁺初始浓度对SDBS与Ca²⁺相互作用的影响

RB溶液质量浓度为50 mg/L, MBFGA1 初始体积浓度为4 mL/L, SDBS 初始浓度分别为2.4 mmol/L、3.6 mmol/L、4.8 mmol/L时,随着Ca²⁺浓度的升高, SDBS 残余浓度变化如图4所示。由图可知,当SDBS初始浓度固定在不同值时,随着Ca²⁺浓度的升高,溶液中SDBS残余浓度均呈现为先降至最低值,然后保持不变的变化曲线。以SDBS浓度为2.4 mmol/L为例,随着Ca²⁺浓度从3 mmol/L增至5 mmol/L,体

系中主要是 Ca^{2+} 与 SDBS-RB 单体反应并生成 CDBS-RB 颗粒,因为随着 Ca^{2+} 浓度的升高, SDBS 不断被消耗,溶液中的 SDBS 残余浓度会不断降低.当 Ca^{2+} 初始浓度从 5 mmol/L 继续升高时, SDBS 剩余浓度有轻微下降,然后保持不变,这可能是体系中极小一部分未与 RB 结合的 SDBS 单体,可继续与 Ca^{2+} 生成 CDBS 絮体.

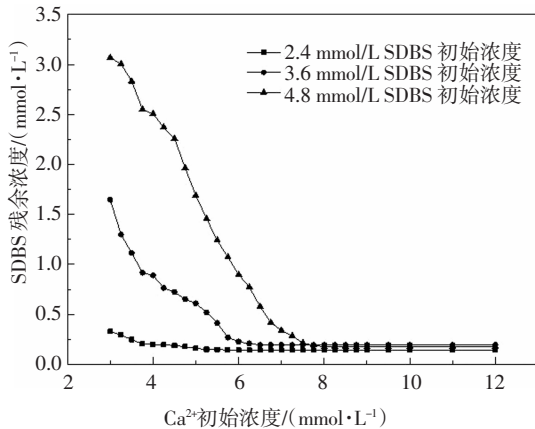


图 4 Ca^{2+} 初始浓度对 SDBS 残余浓度的影响

Fig.4 Effects of Ca^{2+} initial concentration on the residual concentration of SDBS in solution

2.3 MBFGA1 初始浓度的影响

2.3.1 MBFGA1 初始浓度对 RB 去除率的影响

RB 溶液质量浓度为 50 mg/L, SDBS 和 Ca^{2+} 初始浓度分别设置为 2.4 mmol/L 和 5 mmol/L 时, MBFGA1 初始浓度对 RB 去除率及其 zeta 电位的影响如图 5 所示.由图可见,当 MBFGA1 的初始体积浓度从 1 mL/L 升至 10 mL/L 时, RB 去除率表现为先上升再下降,且在 MBFGA1 的初始体积浓度为 4 mL/L 时取得最大值 99%.当 MBFGA1 的初始体积浓度为 0~4 mL/L 时,随着 MBFGA1 初始体积浓度的升高,其所能絮凝沉降的 CDBS-RB 颗粒也随之增多,因而其沉降的絮体也就更多, RB 的去除率也会相应提高;但当 MBFGA1 的初始体积浓度超过 4 mL/L 且低于 10 mL/L 时,会导致出现复稳现象^[13-14],使溶液中的负电荷增多,颗粒间的斥力变大,不利于 CDBS-RB 颗粒的聚集,造成 RB 去除率下降.在图 5 中还可以看到随着 MBFGA1 初始体积浓度的升高,溶液的 zeta 电位不断下降且始终低于 0.这可能是 MBFGA1^[15]和 CDBS-RB 颗粒都携带负电荷所造成的.另外,当 zeta 电位为 -20 mV 时, RB 去除率取得最大值,这表明该过程中吸附架桥是主要的絮凝机理.

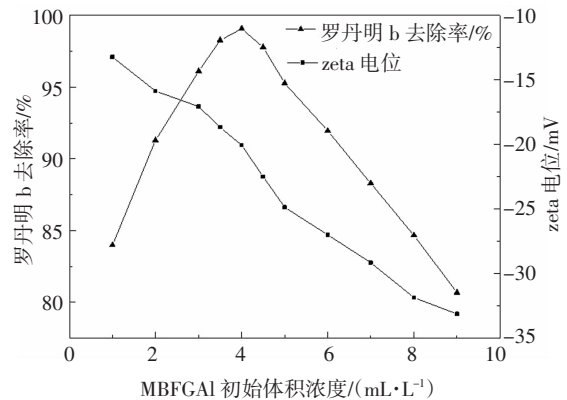


图 5 MBFGA1 初始体积浓度对 RB 去除率及 zeta 电位的影响

Fig.5 Effects of MBFGA1 initial concentration on RB removal efficiency and the zeta potential in solution

2.3.2 MBFGA1 初始浓度对 SDBS 与 Ca^{2+} 相互作用的影响

RB 溶液质量浓度为 50 mg/L, SDBS 和 Ca^{2+} 初始浓度分别设置为 2.4 mmol/L 和 5 mmol/L 时, MBFGA1 初始浓度对溶液中残余 SDBS 和 Ca^{2+} 浓度的影响如图 6 所示.

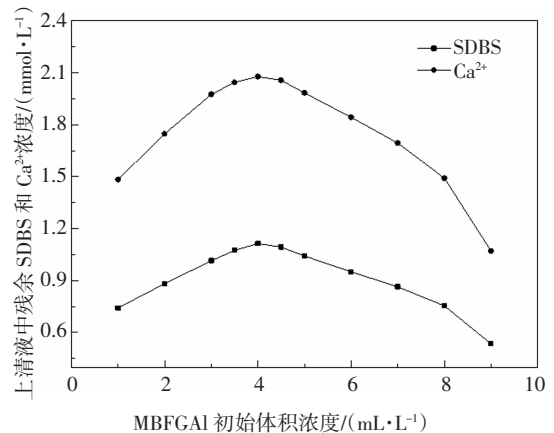


图 6 MBFGA1 初始体积浓度对上清液中残余 SDBS 和 Ca^{2+} 浓度的影响

Fig.6 Effects of MBFGA1 initial concentration on the residual concentration of SDBS and Ca^{2+} in solution

因为在测量残余 SDBS 和 Ca^{2+} 浓度时,水样需通过 0.45 μm 滤膜过滤,所以即使不添加 MBFGA1, CDBS-RB 颗粒仍会被滤膜过滤掉,但随着 MBFGA1 初始体积浓度的升高,溶液中被消耗的 SDBS 和 Ca^{2+} 浓度仍呈现先上升再下降的趋势,这可能是因为 MBFGA1 会吸附溶液中残留的 Ca^{2+} ,造成 Ca^{2+} 在 MBFGA1 附近出现浓度极化现象^[16],从而促进残余的 SDBS 继续与 Ca^{2+} 反应生成 CDBS 颗粒,最后这些颗粒也被 MBFGA1 絮凝沉淀.综上所述, MBFGA1 在体系中不仅起着絮凝沉降 CDBS-RB 颗粒的作

用,还能促进残余 SDBS 与 Ca^{2+} 的反应,提高了 SDBS 的去除率,降低了二次污染。

2.4 初始罗丹明 b 浓度对 RB 去除率的影响

SDBS、 Ca^{2+} 初始浓度分别设置为 2.4 mmol/L、5 mmol/L, MBFGA1 初始体积浓度设置为 4 mL/L 时,不同初始 RB 浓度对 RB 去除率的影响如图 7 所示。由图可见,随着初始 RB 浓度的升高, RB 去除率始终保持在 90% 以上,这说明本研究提出的基于饱和沉淀 $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ 及结合 MBFGA1 絮凝沉降 RB 的方法具有优良的适用性,其对 RB 去除浓度范围较广。且当初始 RB 浓度升高时, RB 去除率先不变再下降,当初始 RB 质量浓度超过 50 mg/L 时, RB 去除率开始下降,其原因可能是当初始 RB 投加浓度低于 50 mg/L 时, 2.4 mmol/L 的 SDBS 投加量能够完全增溶 RB 分子,生成的 SDBS-RB 单体会与 Ca^{2+} 反应生成 CDBS-RB 颗粒,进而被 MBFGA1 絮凝沉降,达到较高的 RB 去除率;而当初始 RB 投加浓度超过 50 mg/L 时,溶液中的 SDBS 单体不能将溶液中的 RB 分子完全增溶,因而 RB 去除率呈现下降的趋势。综上, 50 mg/L 的初始 RB 质量浓度为最佳值。

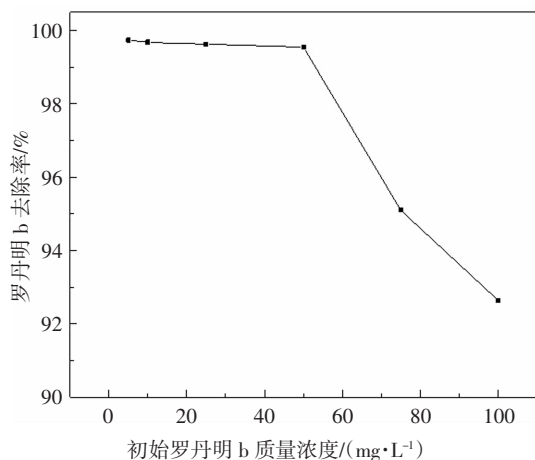


图 7 初始 RB 质量浓度对 RB 去除率的影响

Fig.7 Effect of initial RB concentration on RB removal rate

2.5 响应面优化

本试验采用中心复合设计(CCD)来优化各单因素并进一步对各单因素之间的交互影响进行分析探讨。基于之前的分析,可得出一组较优的实验条件:SDBS 浓度为 2.4 mmol/L, Ca^{2+} 浓度为 5 mmol/L, MBFGA1 体积浓度为 4 mL/L, 并将此作为 2.5 节 CCD 分析的中心值。以 RB 去除率为响应值 y , x_1 、 x_2 、 x_3 分别代表 SDBS 初始浓度、 Ca^{2+} 初始浓度和 MBFGA1 初始体积浓度。CCD 分析所得组合及结果列于表 1, 根据实验结果建立的二次回归模型如式(3)所示。对模型进行方差分析(ANOVA), 结果显示: $P=$

0.000 2, 小于 0.05, 决定系数 $R^2=0.915 8$, 表明模型拟合较好。

$$y = 99.46 + 0.81x_1 + 9.60x_2 - 0.47x_3 + 4.84x_1x_1 - 1.92x_1x_3 + 1.43x_2x_3 - 5.06x_1^2 - 7.18x_2^2 - 4.60x_3^2 \quad (3)$$

当 RB 初始质量浓度设为 50 mg/L, 图 8 为三单因素对 RB 去除率的交互影响图。图 8 (a) 所示为 MBFGA1 中心初始体积浓度值为 4 mL/L 时, SDBS 和 Ca^{2+} 初始浓度对 RB 去除率的交互影响图, 图中显示其交互影响显著。当 Ca^{2+} 初始浓度处于低量时, 随着 SDBS 初始浓度的升高, RB 去除率呈现出先上升再下降的变化趋势, 且在较低 SDBS 初始浓度处取得 RB 去除率最大值; 而当 Ca^{2+} 初始浓度较高时, 较低 SDBS 初始浓度仍有着很高的 RB 去除率。这与 2.1 节中所得结果一致, 并为探讨 SDBS 与 Ca^{2+} 相互作用提供了有力的支持。同时在图 8(b) 和图 8(c) 中可以看到, MBFGA1 的初始浓度对 RB 去除率也有显著的二次作用。将 100% RB 去除率固定为响应值, 通过二次模型的模拟与计算得到的最佳条件为: SDBS 浓度为 2.67 mmol/L, Ca^{2+} 浓度为 5.61 mmol/L, MBFGA1 体积浓度为 4.34 mL/L。在此模拟最优数据下进行实验, 其去除率可达 99.8%。

表 1 中心组合设计及实验结果

Tab.1 CCD design and response values

序号	因素实际值			响应值
	$x_1 / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$x_2 / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$x_3 / (\text{mL} \cdot \text{L}^{-1})$	RB 去除率 / %
1	3	5	2	91.30
2	1.81	6.19	5.19	86.37
3	3	5	4	99.20
4	4.19	3.81	2.81	69.54
5	1.81	6.19	2.81	83.21
6	1	5	4	85.06
7	3	5	4	99.20
8	3	5	6	90.57
9	3	5	4	99.22
10	4.19	6.19	5.19	93.35
11	5	5	4	94.23
12	1.81	3.81	5.19	76.16
13	4.19	6.19	2.81	93.37
14	4.19	3.81	5.19	59.30
15	1.81	3.81	2.81	74.23
16	3	7	4	99.70
17	3	5	4	99.19
18	3	3	4	67.56
19	3	5	4	99.21
20	3	5	4	99.18

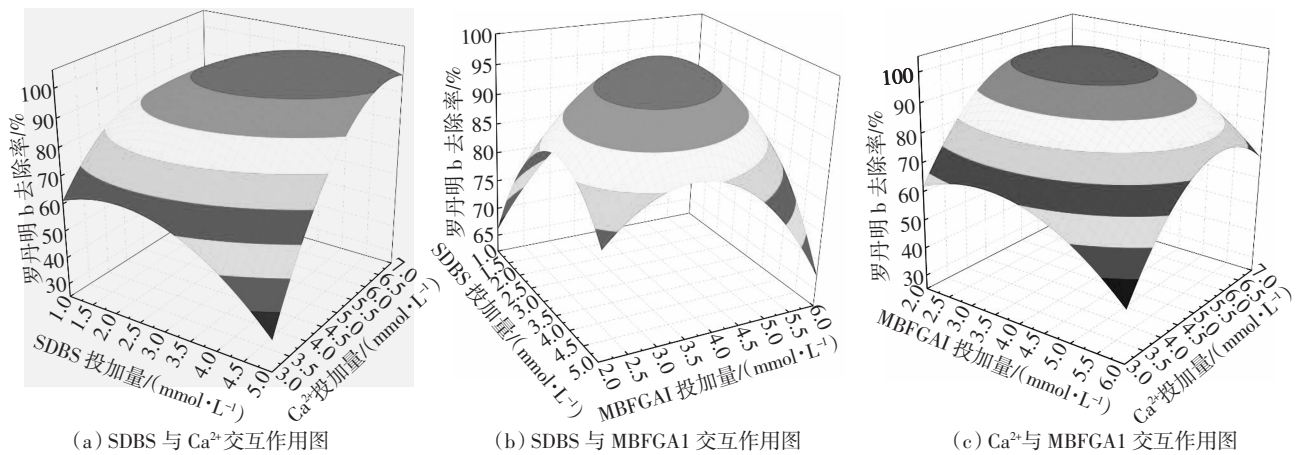


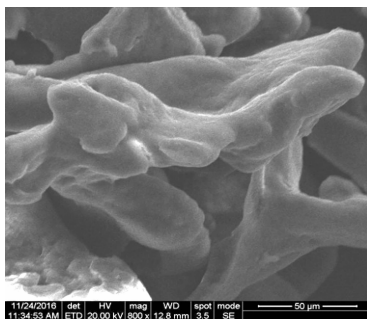
图 8 各单因素之间对 RB 去除率及交互影响的响应面曲图

Fig.8 Surface graphs of RB removal rate showing the combined effects between factors

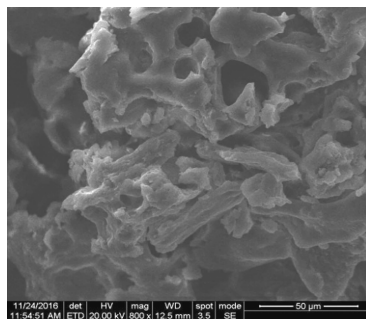
2.6 环境扫描电镜分析

RB 溶液初始质量浓度设置为 50 mg/L, Ca^{2+} 初始浓度设置为 5 mmol/L, MBFGA1 初始体积浓度设置为 4 mL/L, 当 SDBS 初始浓度分别为 2.4 mmol/L、6 mmol/L 和 9.6 mmol/L 时, 将其絮凝反应后的絮体收集并经过真空冷冻干燥后所得到的 ESEM 图谱展示于图 9。图 9(a) 中所示絮体结构比较松散且光滑; 图 9(b) 中所示絮体结构较(a)中变得紧密, 但其

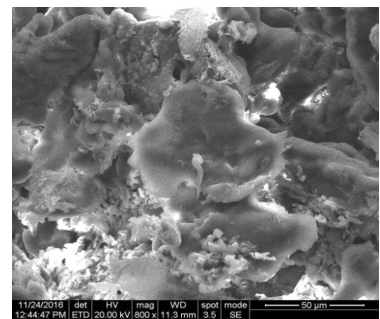
表面相对比较粗糙; 图 9(c) 中絮体结构更加紧密, 其结合程度更高, 其表面更加粗糙。因此, 结合 2.1 节的分析可知, 随着体系中 CDBS-RB 颗粒的复溶, 絮体中 SDBS 与 Ca^{2+} 间的作用力逐渐变大。结合 2.1 节的分析可知, 随着 SDBS 初始浓度的升高, CDBS-RB 颗粒不断复溶, 导致 SDBS 与 Ca^{2+} 作用力逐渐变大, 因而絮体变得更加密实。



(a) 2.4 mmol/L SDBS 投加量, 800×



(b) 6 mmol/L SDBS 投加量, 800×



(c) 9.6 mmol/L SDBS 投加量, 800×

图 9 环境扫描电镜分析图谱

Fig.9 Environmental scanning electron microscope micrographs

2.7 RB 去除机理及 SDBS 与 Ca^{2+} 结合机理分析

根据 2.1~2.6 节的分析与探讨可知, 当 SDBS 的初始浓度大于或等于 1.2 mmol/L (1 CMC) 时, SDBS 单体会部分聚集成 SDBS 胶团, 然后再增溶 RB 分子形成 SDBS-RB 胶团。同时, 一部分 SDBS-RB 胶团也会解体形成 SDBS-RB 单体, 且两者在溶液体系中保持着动态平衡。又由于 Ca^{2+} 的存在, Ca^{2+} 与 SDBS-RB 单体反应生成 CDBS-RB 颗粒。因而, 在整个溶液体系中, SDBS-RB 胶团、SDBS-RB 单体、CDBS-RB 颗粒三者之间保持着动态平衡。

当在整个溶液体系中, Ca^{2+} 初始浓度相对 SDBS 初始浓度足量时, 该体系中的平衡会向着生成 CDBS-RB 颗粒的方向移动, 使得 SDBS-RB 胶团不断解体, CDBS-RB 颗粒不断增多, 并被 MBFGA1 通过吸附架桥的方式絮凝沉降下来。而当 SDBS 初始浓度相对 Ca^{2+} 初始浓度足量且高于或等于 1.2 mmol/L (1 CMC) 时, 溶液体系中的 SDBS 胶团会增多并吸附 CDBS-RB 颗粒中的 RB 和 Ca^{2+} , 此时平衡朝着生成 SDBS-RB 胶团的方向移动, 促使 CDBS-RB 颗粒溶解。

3 结论

1) 本研究首次将SDBS对RB的增溶作用, Ca^{2+} 与SDBS-RB胶团的作用结合起来, 使可溶性染料RB以吸附在CDS颗粒上的形式从水溶液中析出, 从而被微生物絮凝剂GA1絮凝沉降. 解决了RB由于水溶性高而不能用传统絮凝方法高效去除的问题.

2) 研究表明, 在最优条件下(SDBS 2.67 mmol/L, Ca^{2+} 5.61 mmol/L, MBFGA1 4.34 mL/L), 利用本文方法可使RB去除率达99.8%, 且使用的微生物絮凝剂GA1环保无毒、可生物降解. 因而, 本文方法具有易操作、高效、无二次污染等优势, 具有良好的应用前景.

3) 本文通过引入SDBS-RB单体、SDBS-RB胶团、CDBS-RB颗粒之间动态平衡的关系, 阐述了RB去除过程及 Ca^{2+} 与SDBS之间的作用机理, 补充了前人对于 Ca^{2+} 与SDBS相互作用的研究.

参考文献

- [1] AN A K, GUO J, JEONG S, *et al.* High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation [J]. *Water Research*, 2016, 103:362—371.
- [2] 王炜亮, 王玉番, 卢少勇, 等. US/UV-Fenton体系处理高浓度罗丹明B特性研究[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(8):2329—2336.
WANG W L, WANG Y F, LU S Y, *et al.* Characteristic studies on treatment of high concentration rhodamine B with US/UV-Fenton system [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(8): 2329—2336. (In Chinese)
- [3] ANJANEYULU Y, CHARY N S, RAJ D S S. Decolourization of industrial effluents - available methods and emerging technologies - a review [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2005, 4(4): 245—273.
- [4] YANG Z, LI M, YU M, *et al.* A novel approach for methylene blue removal by calcium dodecyl sulfate enhanced precipitation and microbial flocculant GA1 flocculation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303:1—13.
- [5] JUANG R S, LIN S H, PENG L C. Flux decline analysis in micellar-enhanced ultrafiltration of synthetic waste solutions for metal removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 61(1):19—26.
- [6] CHOU S, BAE J. Surfactant precipitation and redissolution in brine [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 96:192—203.
- [7] KUMAR R, BHAT S. Studies on surface activity of linear alkylbenzene sulfonates II: effect of water hardness [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1987, 64(4): 556—561.
- [8] SANG Y, GU Q, SUN T, *et al.* Filtration by a novel nanofiber membrane and alumina adsorption to remove copper(II) from groundwater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1/2):860—866.
- [9] SHAKIR K, ELKAFRAWY A F, GHONEIMY H F, *et al.* Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation [J]. *Water Research*, 2010, 44(5):1449—1461.
- [10] MISRA S K, MAHATELE A K, TRIPATHI S C, *et al.* Studies on the simultaneous removal of dissolved DBP and TBP as well as uranium ions from aqueous solutions by using Micellar-Enhanced Ultrafiltration Technique [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 96(1/2):47—51.
- [11] NOIK C, BAVIERE M, DEFIVES D. Anionic surfactant precipitation in hard water [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1987, 115(1):36—45.
- [12] PEACOCK J, MATIJEVIC E. Precipitation of alkylbenzene sulfonates with metal ions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1980, 77(2):548—554.
- [13] FENG J, YANG Z, ZENG G, *et al.* The adsorption behavior and mechanism investigation of Pb(II) removal by flocculation using microbial flocculant GA1 [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 148(8): 414—421.
- [14] HUANG Y, HAN G, LIU J, *et al.* A facile disposal of Bayer red mud based on selective flocculation desliming with organic humics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301:46—55.
- [15] 张媛媛, 杨朝晖, 曾光明, 等. 微生物絮凝剂MBFGA1的结构鉴定及絮凝机理研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(2):278—285.
ZHANG Y Y, YANG Z H, ZENG G M, *et al.* Microbial flocculant MBFGA1 preliminary structure identification and research on flocculation mechanism [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(2):278—285. (In Chinese) 珮
- [16] 黄兢, 杨朝晖, 孙珮石, 等. 微生物絮凝剂与聚合氯化铝复配的响应面优化[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(11):1014—1019.
HUANG J, YANG Z H, SUN P S, *et al.* Application of response surface methodology to the composite flocculant of MBFGA1 and PAC [J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(11):1014—1019. (In Chinese)