

强化一级处理污泥的吸附性能研究^{*}

尤作亮 蒋展鹏 师绍琪 祝万鹏

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 强化一级处理污泥对以 COD 和 SCOD 表示的有机物质具有较大的吸附量. 其吸附等温线和解吸等温线既符合 Freundlich 型, 也符合 Langmuir 型, 但解吸不完全. 生物吸附量受温度影响较大, $q_{20} > q_{30} > q_{32}$. 达到吸附平衡约需 30min 左右, 其吸附速率常数为: $k_{ad, COD} = 0.0421 \text{ min}^{-1}$, $k_{ad, SCOD} = 0.0508 \text{ min}^{-1}$; 颗粒内扩散速率常数为: $k_{id, COD} = 2.1776 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$, $k_{id, SCOD} = 1.3026 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$.

关键词 生物吸附, 污泥, 吸附等温线, 吸附动力学.

Study on Biosorption of Organic Pollutants by Enhanced Primary Sludge^{*}

You Zuoliang Jiang Zhanpeng Shi Shaoqi Zhu Wanpeng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Biosorption of organic pollutants, expressed as COD and SCOD, by enhanced primary treatment sludge was studied. The biosorption isotherm well fit both the Freundlich equation and the Langmuir equation and the desorption of organic pollutants is incomplete. The biosorption amount is considerably affected by temperature: $q_{20} > q_{30} > q_{32}$. It need about 30 minutes to reach biosorption equilibrium. The rate constants of biosorption, k_{ad} , are as follows: $k_{ad, COD} = 0.0421 \text{ min}^{-1}$, $k_{ad, SCOD} = 0.0508 \text{ min}^{-1}$. The rate controlling step is mainly intraparticle diffusion and the rate constants of intraparticle diffusion are $2.1776 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ (COD) and $1.3026 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ (SCOD) respectively.

Keywords biosorption, sludge, biosorption isotherm, biosorption dynamics.

近来, 利用生物污泥的吸附性能分离去除水中重金属离子和有毒有害难生物降解有机物质的研究有较多的报道^[1~3]. 由于微生物对有毒有害物质的敏感性, 也有人研究利用失活污泥的吸附性能来完成这一过程^[4, 5]. 目前有关生物吸附的研究主要是研究生物污泥对单种溶解态的有机物和金属离子的吸附作用^[3]. 对生物吸附的定义有不同认识, 考虑到生物污泥不同于一般的吸附剂, 它组成复杂, 又具有生物活性, 因而, 生物吸附应该既包括生物污泥对溶解性物质的吸附和吸收作用, 也包括微细颗粒物质在污泥表面的吸着作用以及被污泥絮体包裹的作用. 在此认识的基础上, 笔者进行了强化一级处理污泥对生活污水中有机物质吸附性能的研究.

1 研究方法

吸附实验采用的污泥为生物絮凝吸附强化一级处理工艺^[6]中的回流污泥, 其生物活性介于初沉污泥和活性污泥之间, 污泥的比耗氧速率 $\text{SOUR} = 55 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$, $\text{VSS}/\text{SS} = 0.7$. 污泥经曝气, 沉淀, 倾除上清液, 用蒸馏水洗涤 3 遍, 测定其污泥浓度. 按预计的一系列浓度取适量体积的污泥, 分别置于 1L 烧杯中, 加入 0.5L 污水, 60r/min 搅拌 30min, 沉淀 1h, 取上清液

^{*} 国家“九五”科技攻关项目(The National Key Science and Technology Project during the Ninth Five-year Plan Period), 并得到环境模拟与污染控制国家重点联合实验室的帮助. 赵伟、李志红等同志参加了部分实验工作.
尤作亮: 男, 34 岁, 博士生. 现在深圳市自来水集团公司工作.

收稿日期: 1998-09-30

测定其 COD 和 SCOD.

解吸实验采用吸附平衡后的污泥,与 0.5L 的蒸馏水混合,经与吸附实验同样的操作过程,取上清液测定其 COD 和 SCOD.

吸附过程保持恒温,采用 8、20 和 32 3 个吸附温度.

生活污水取自清华大学西北生活小区, COD 为 670mg/L.

SCOD 为污水经中速定量滤纸过滤后滤液的 COD.

2 结果与讨论

2.1 吸附与解吸

(1) 吸附等温线 采用 Freundlich 和 Langmuir 2 种类型拟合污泥的吸附等温线.

Freundlich 公式: $\lg q = \frac{1}{n} \lg c + \lg k$

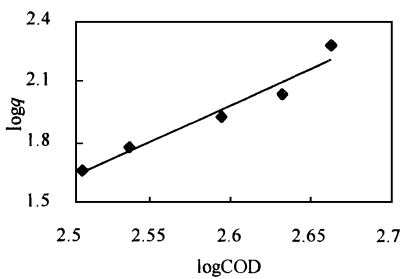


图 1 污泥对 COD 的 Freundlich 吸附等温线

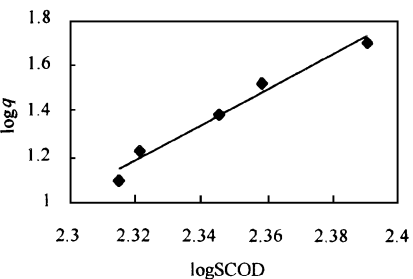


图 3 污泥对 SCOD 的 Freundlich 吸附等温线

Langmuir 公式: $\frac{c}{q} = \frac{1}{q^0 c^0} + \frac{1}{b q^0}$

式中, $q = \frac{c_i - c}{MLSS}$, 为污泥的生物吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

c_i, c : 原水及吸附平衡后沉淀上清液的 COD 浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

MLSS: 污泥浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

k, n, b, q^0 均为常数.

污泥对 COD 和 SCOD 的 20 吸附等温线如图 1~图 4, 各吸附等温线的参数列于表 1.

从图 1~图 4 和表 1 可见, 污泥对 COD 和 SCOD 的吸附等温线既符合 Freundlich 公式, 也符合 Langmuir 公式. 这与活性污泥对单种溶解性有机物的吸附是一致的^[1, 3, 5]. 但

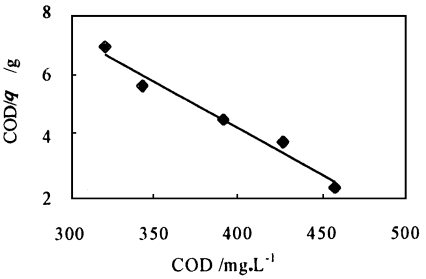


图 2 污泥对 COD 的 Langmuir 吸附等温线

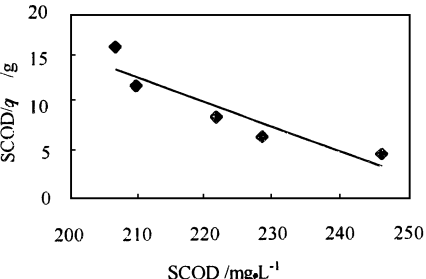


图 4 污泥对 SCOD 的 Langmuir 吸附等温线

表 1 污泥 20 的吸附参数

项 目	Freundlich 公式			Langmuir 公式		
	<i>k</i>	1/ <i>n</i>	<i>R</i> ²	<i>b</i> /L · mg ⁻¹	<i>q</i> ⁰ /mg · g ⁻¹	<i>R</i> ²
COD	3.23 × 10 ⁻⁸	3.65	0.9556	- 1.85 × 10 ⁻³	- 32.89	0.9719
SCOD	1.60 × 10 ⁻¹⁷	7.75	0.9720	- 3.87 × 10 ⁻³	- 3.66	0.8629

SCOD 的吸附等温线与 Freundlich 公式拟合得更密切一些. 由于 COD 包含了多种溶解性和微细颗粒性的有机物质, 其平衡吸附量要大得多(参见图 7).

(2) 解吸等温线 污泥对 SCOD 的解吸结果(图 5, 图 6, 表 2)表明, 其等温线与吸附等温线差别较大, 不能完全解吸. 这是由于 COD 是多种混合有机物质的综合反映, 其生物吸附反应复杂, 其中有些物质发生物理吸附, 能够完全解吸, 而有些物质发生化学吸附或其它原因而不能完全解吸, 其综合表现为不能完全解吸.

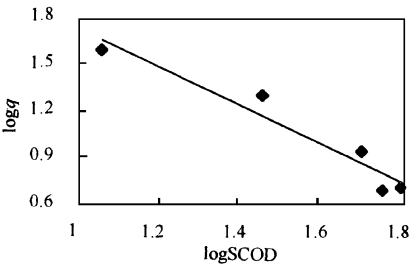


图 5 SCOD 的 Freundlich 解吸等温线

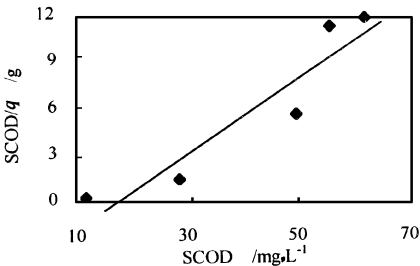


图 6 SCOD 的 Langmuir 解吸等温线

表 2 20 污泥对 SCOD 的解吸参数

项 目	Freundlich 公式			Langmuir 公式		
	<i>k</i>	1/ <i>n</i>	<i>R</i> ²	<i>b</i> /L · m g ⁻¹	<i>q</i> ⁰ /mg · g ⁻¹	<i>R</i> ²
SCOD	9.47 × 10 ²	- 1.24	0.9333	6.21 × 10 ^{- 2}	4.12	0.8794

Freundlich 等温线相关系数都很高.

2.2 温度的影响

图 7 为污泥浓度 3g/L 时对 COD 和 SCOD 的吸附量与温度的关系. 从图 7 可见, 20 时生物吸附量最大, 表明高温和低温均不利于生物吸附. 但 8 的吸附量较 32 的吸附量高, 其中 8 SCOD 的吸附量是 32 SCOD 吸附量的 2 倍, 而与 20 的吸附量接近. 说明高温对生物吸附的影响比低温要大. 一般物理吸附所需的反应热较小, 在低温时往往占据主导地位.

2.3 吸附动力学

(1) 吸附速率 吸附速率常数可用 Lagergren 方程^[7] 求出:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_{ad}t$$

Langmuir 模型是一个理论吸附公式, 它假定吸附是单层的, 被吸附物质的颗粒与水分子一样大且占据同样大小的吸附表面. 但有机物质是以不同大小的多种状态存在的, 其生物吸附与理论假设有较大的差别. 因而, 无论是吸附还是解吸, SCOD 的 Langmuir 等温线都不如经验公式 Freundlich 等温线拟合得密切. 而 COD 中则包含了更多的微细颗粒物质, 颗粒物质的去除主要通过物理吸附、吸着和生物絮体的包裹作用, 其生物吸附难以用现有的吸附理论解释. 但 COD 吸附的 Langmuir 等温线和

式中, q_e, q : 吸附平衡及 t 时(min) 的吸附量(mg · g⁻¹);
 k_{ad} : 吸附速率常数(min⁻¹).

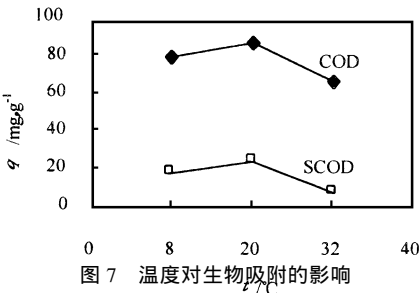


图 7 温度对生物吸附的影响

实验结果(图 8)表明, 污泥对 COD 和 SCOD 的生物吸附在 30min 左右达到平衡, 30min 内的吸附速率是一个常数, 对于 COD,

$k_{ad} = 0.0421\text{min}^{-1}$, 对于 SCOD, $k_{ad} = 0.0508\text{min}^{-1}$, 二者相差不大, 且均较单种溶解性有机物的吸附速率高.

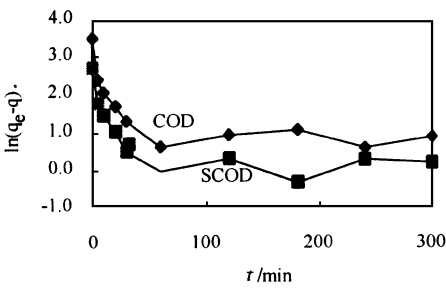


图8 COD 和 SCOD 的生物吸附速率

(2) 颗粒内扩散速率 污泥和废水在吸附反应过程中主要有 2 个限速过程, 1 个是物质由液相向固相传质, 另 1 个是在污泥颗粒内的扩散过程. 颗粒内扩散过程可用下式^[8]表达:

$$q = k_{id}t^{1/2}$$

式中, k_{id} 为颗粒内扩散速率常数,

$$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}.$$

从图 9 可以看出, 反应开始几分钟内, 吸附量迅速增加; 5min 到 30min 的一段为近似线性部分, 这部分代表了颗粒内扩散效应, 对于 COD, $k_{id} = 2.1776\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$; 对于 SCOD, $k_{id} = 1.3026\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$, 即 SCOD 的颗粒内扩散速率较 COD 的小, 但均比单种有机物的颗粒内扩散速率高. 另外, 线性部分的延长线不通过原点, 表明颗粒内扩散不是唯一的限速步骤. 30min 以后, 曲线达到平台部分, 吸附量基本不随时间变化, 吸附达到平衡.

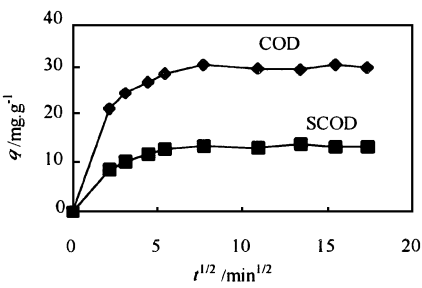


图9 COD 和 SCOD 吸附的颗粒内扩散速率

3 结论

(1) 强化一级处理污泥对废水中有机物的吸附等温线既符合 Freundlich 型, 也符合 Langmuir 型. 其平衡吸附量比单种溶解性有机物的吸附量要大得多.

(2) SCOD 的解吸等温线与吸附等温线差别较大, 被吸附的有机物不能完全解吸.

(3) 温度是影响生物吸附量的重要因素, 20 的吸附量比 8 和 32 的都大, 且高温比低温更不利于生物吸附作用.

(4) 污泥在 30min 左右达到吸附平衡, 30min 内的吸附速率是一个常数, $k_{ad, \text{COD}}$ 与 $k_{ad, \text{SCOD}}$ 相差不大, 其值较单种溶解性有机物的吸附速率高.

(5) 颗粒内扩散是生物吸附的限速过程之一, 其扩散速率在 30min 内为常数, $k_{id, \text{COD}} > k_{id, \text{SCOD}}$, 其值均较单种溶解性有机物的颗粒内扩散速率高.

参 考 文 献

- 1 Bell J P, Tsezos M. Removal of Hazardous Organic Pollutants by Biomass Adsorption. J. WPCF, 1987, 59(4): 191 ~ 198
- 2 Churchill S A et al. Sorption of Heavy Metals by Prepared Bacterial Cell Surfaces. J. Environ. Engin., 1995, 121(10): 706 ~ 711
- 3 Pujol R, Canler J P. Biosorption and Dynamics of Bacterial Populations in Activated Sludge. Wat. Res., 1992, 26(2): 209 ~ 212
- 4 Solari P et al. Removal of Toxic Metals by Biosorption onto Nonliving Sewage Sludge. Separa. Sci. Tech., 1996, 31(8): 1075 ~ 1092
- 5 Tsezos M, Bell J P. Comparison of the Biosorption and Desorption of Hazardous Organic Pollutants by Live and Dead Biomass. Wat. Res., 1989, 23(5): 561 ~ 568
- 6 师绍琪, 袁琳, 蒋展鹏等. 生活污水生物絮凝吸附强化一级处理的研究. 中国给水排水, 1998, 14(2): 5 ~ 7
- 7 Singh A K et al. Wollastonite as Adsorbent for Removal of Fe() from Water. J. Chem. Tech. Biotech., 1988, 42(1): 39 ~ 49
- 8 Namasivayan C, Yamuna R T. Adsorption of Direct Red 12B by Biogas Residual Slurry: Equilibrium and Rate Processes. Environ. Pollut., 1995, 89(1): 1 ~ 7