

pH 对厌氧颗粒污泥吸附 4-氯酚的影响

郜瑞莹, 王建龙*

(清华大学核能与新能源技术研究院环境技术室, 北京 100084)

摘要:研究了 pH 值对 4-氯酚在厌氧颗粒污泥上的生物吸附特性的影响. 结果表明, pH 值对 4-氯酚的吸附影响很大, pH 值与吸附量呈负相关. 随着 pH 值的升高, 颗粒污泥对 4-氯酚的吸附能力降低. pH 为 2.25 时, 吸附量为 6.675 mg/g, 而当 pH 为 10.27 时, 吸附量仅为 0.260 mg/g. 不同的 pH 值下, 4-氯酚在厌氧颗粒污泥上的吸附行为可以很好地用 Langmuir 吸附等温方程来描述. 本研究还给出了几种 pH 值下厌氧颗粒污泥吸附 4-氯酚的 Langmuir 和 Freundlich 方程.

关键词:4-氯酚; 生物吸附; 厌氧颗粒污泥

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)04-0791-04

Effect of pH on the Biosorption Behavior of 4-CP onto Anaerobic Granular Sludge

GAO Rui-ying, WANG Jian-long

(Laboratory of Environmental Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The effect of the initial pH value on the biosorption behavior of 4-CP onto anaerobic granular sludge was investigated in this paper. The experimental results indicated that the initial pH value was the important parameter affecting the biosorption of 4-CP, and the biosorption capacity of anaerobic granular sludge decreased with the increase of pH value. The biosorption capacity of 4-CP was 6.675 mg/g at pH 2.25, while it was only 0.260 mg/g at pH 10.27. The equilibrium isotherm of 4-CP biosorption by anaerobic granular sludge was investigated at different pH values, and the results showed that the biosorption behavior of 4-CP could be described by the Langmuir model quite well. The coefficients of the Langmuir and the Freundlich equations of 4-CP biosorption by anaerobic granular sludge at different pH values were given.

Key words: 4-chlorophenol; biosorption; anaerobic granular sludge

氯酚(CP)类物质被广泛用于木材防腐、金属防锈、杀虫剂、除草剂等. 由于其大量使用, 导致大量氯酚类污染物进入环境, 对环境造成极大的危害. 因此, 氯酚分别被中国环境监测总站和美国环境保护局确定为优先控制污染物^[1~3].

常规的氯酚处理方法包括物理方法, 如吸附法、超滤法、溶剂萃取法、反渗透法等; 化学处理方法, 如化学氧化法、焚烧、化学沉降法、湿式氧化法、超临界氧化法、UV/H₂O₂ 法、TiO₂ 膜光催化、高压脉冲放电、低温等离子体、高频超声法等; 生物处理法, 如活性污泥法、膜分离法、好氧/厌氧法、非传统的生物降解法、辐射降解法、空气吹脱法. 传统的物理处理和化学处理方法由于成本比较高, 因此限制了其实际应用. 由于氯酚结构稳定, 具有很强的生物毒性, 因此利用传统的生物处理方法处理也难以达到满意的降解效果^[2~6].

生物吸附是一种很有前景的污染物处理方法. 其显著的优点是吸附效率高, 选择性强, 成本低廉并且去除效果比较好. 它可以利用一些天然生物(如水藻)和一些工业生产中的废弃物(如发酵工业中的废菌体和废弃的活性污泥等)作为吸附剂, 大大节约了成本, 并且使废物能够得到循环利用^[7], 废菌体对氯

酚的吸附去除效果明显^[7~10]. 目前的研究主要集中在各种生物吸附剂对氯酚吸附性能、吸附容量、吸附机理等的研究上^[7~17].

本文主要研究了 pH 对 4-氯酚在厌氧颗粒污泥上的吸附性能的影响, 并给出了 3 种不同 pH 值下的吸附等温线方程.

1 材料与方法

1.1 吸附剂

试验所用的吸附剂为厌氧颗粒污泥, 取自本实验室长期运行的折流式厌氧反应器^[6]. 厌氧颗粒污泥经过沉降, 用去离子水洗涂 3 次后, 离心 5 min (8 000 r/min). 为了制备均一的厌氧颗粒污泥悬浮液, 将上述离心后的悬浊液在超声机上超声 20 min 左右, 所得的即为试验所需的厌氧颗粒污泥悬浮液. 利用标准方法, 对厌氧颗粒污泥的总悬浮物(TS)进行测量, 测得值为 19~20 g/L.

收稿日期: 2006-04-06; 修订日期: 2006-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(50325824); 教育部优秀青年教师计划项目

作者简介: 郜瑞莹(1980~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: gry04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

1.2 吸附质及分析方法

利用纯度为 99% 的 4-氯酚制备 4-氯酚溶液. 本试验中所用的浓度梯度为 9 mg/L 到 100 mg/L. 在与吸附剂混合之前, 利用 1 mol/L H_2SO_4 和 1 mol/L NaOH 调节溶液的 pH 到指定的值.

1.3 吸附试验方法

吸附试验按照通常的方法进行. 在 50 mL 锥形瓶中进行, 其中放入 15 mL 不同浓度的 4-氯酚和厌氧颗粒污泥混合液, 在恒温水浴摇床中振荡直到平衡.

本试验中是将 5 mL 厌氧颗粒污泥悬浮液与 10 mL 已知浓度梯度的 4-氯酚溶液混合, 在指定温度和 pH 值条件下进行恒温振荡. 为了确保吸附平衡, 锥形瓶在恒温摇床上以 150 r/min 的速度振荡 4 h (吸附动力学实验表明 4 h 后吸附已经达到平衡). 平衡后, 将溶液在高速离心机上离心 (8 000 r/min) 5 min, 取上清液经 0.45 μm 微滤膜过滤后, 分析上清液中的 4-氯酚. 本实验中室温视为 25 $^{\circ}\text{C}$.

研究了 pH 对 4-氯酚在厌氧颗粒污泥上吸附性能的影响. 实验结果是以吸附剂上吸附的氯酚质量 (q , mg/g) 和吸附平衡后溶液中氯酚平衡浓度 (c_e , mg/L) 来表征.

1.4 4-氯酚的分析方法

4-氯酚浓度采用高效液相色谱 (HPLC) 来进行测定.

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 值的影响

在 4-氯酚的生物吸附过程中, pH 是 1 个很重要的因素. 因此, 很多学者都对其进行了研究^[5, 12~14]. 本试验以厌氧颗粒污泥为吸附剂, 在不同的 pH 值下, 研究了颗粒污泥对 4-氯酚的吸附性能变化, 结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 4-氯酚在厌氧颗粒污泥上的吸附性能受 pH 值的影响很大. 随着 pH 的增大, 吸附量明显呈减少趋势. 在较低 pH 值下, 4-氯酚在厌氧颗粒污泥上的吸附量很大, pH 为 2.25 时吸附量可以达到 6.675 mg/g, 而在较高 pH 值下, 吸附量迅速减小, 当 pH 为 10.27 时, 吸附量仅为 0.260 mg/g.

出现这种现象的原因, 可以从吸附原理以及 pH 值对吸附剂、吸附质本身的影响等几方面进行分析. 首先, 就吸附质 4-氯酚本身来讲, 4-氯酚是 1 种有机弱酸, 它在溶液中以离子态和分子态 2 种形式存在. 4-氯酚的固液两相分配受 pH 值的影响. 当 pH 值较

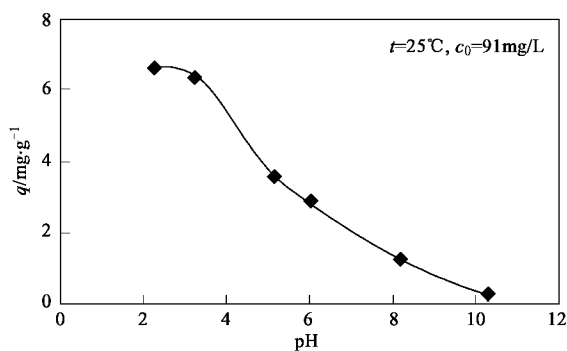


图 1 pH 值对平衡吸附量的影响

Fig.1 Effect of pH on the biosorption capacity

小时, 4-氯酚主要以分子状态存在, 而在 pH 值较大时, 4-氯酚主要以带负电的离子状态存在. 再者, 对于吸附剂厌氧颗粒污泥来讲, pH 值对其表面带电特征影响也很大. 通常情况下, 细胞表面是带负电的. 当 pH 值很小时, 厌氧颗粒污泥表面被水合氢离子所包围, 并且带正电, 这便使得 4-氯酚苯环 (带有 OH—和 Cl—活化基团) 能够与厌氧颗粒污泥表面吸附位之间更迅速、更牢固地结合, 因此吸附量比较大. 而当 pH 值较大时, 厌氧颗粒污泥表面电负性加大, 并且由于此时 4-氯酚主要以带负电的离子形式存在, 因此根据同性相斥的原理, 此时, 4-氯酚不容易被厌氧颗粒污泥表面所吸附, 故吸附量较小.

关于 pH 值对生物吸附的影响, 很多学者还从其他方面对其进行了解释, 比如 pH 值对生物膜上传导的影响以及对氯酚与细胞表面复杂连接的影响等^[5, 7, 15]. 但由于生物膜表面以及与氯酚之间作用的复杂性, 所以有关这几方面的机理还没有完全被理解和广泛接受. 相比之下, 利用在不同 pH 值下氯酚的电离程度以及细胞表面带电性的不同来对这个现象进行解释比较容易理解.

2.2 不同 pH 值下的吸附等温线

为了研究不同 pH 值下的吸附等温线以及 pH 值与吸附等温线方程中各参数变化的关系, 在不同 pH 值下, 进行了吸附等温试验, 图 2、图 3 分别是不同 pH 值下, 厌氧颗粒污泥吸附 4-氯酚试验结果的 Freundlich 方程和 Langmuir 方程拟合曲线. 由图 2 和图 3 可以看出, 随着 pH 值的增加, 4-氯酚在厌氧颗粒污泥上的吸附量明显减少.

表 1 是利用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对不同 pH 值下的厌氧颗粒污泥吸附 4-CP 试验进行拟合得出的表达式. 由表 1 可以看出, 在不同 pH 值下, 4-氯酚在厌氧颗粒污泥上的吸附都可以很好地用

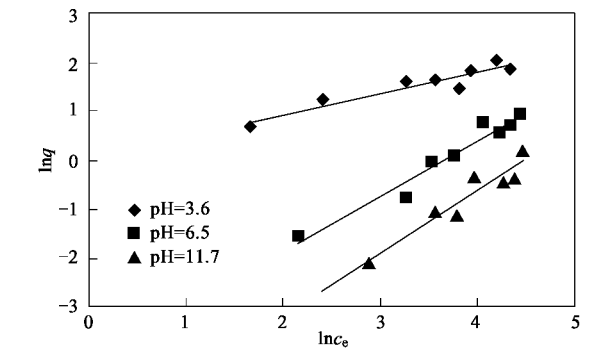


图 2 不同 pH 值下厌氧颗粒污泥吸附 4-CP 的 Freundlich 拟合方程

Fig.2 Freundlich equations of 4-CP biosorption onto anaerobic granular sludge at different pH values

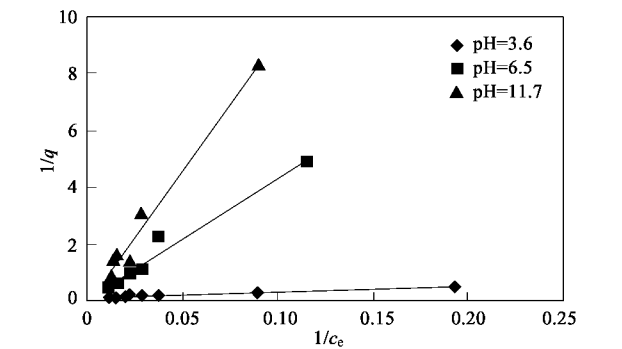


图 3 不同 pH 值下厌氧颗粒污泥吸附 4-CP 的 Langmuir 拟合方程

Fig.3 Langmuir equations of 4-CP biosorption onto anaerobic granular sludge at different pH values

表 1 不同 pH 值下的 Langmuir 和 Freundlich 方程($t = 25^{\circ}\text{C}$)

Table 1 Langmuir and Freundlich equations at different pH values

pH	F 方程	L 方程
3.6	$\ln q = 0.4358 \ln c_e + 0.0424 \quad (R^2 = 0.8675)$	$1/q = 1.956/c_e + 0.1364 \quad (R^2 = 0.9452)$
6.5	$\ln q = 0.8178 \ln c_e - 3.0482 \quad (R^2 = 0.9695)$	$1/q = 32.872/c_e + 0.1583 \quad (R^2 = 0.9952)$
11.7	$\ln q = 1.2716 \ln c_e - 5.7161 \quad (R^2 = 0.9049)$	$1/q = 159.86/c_e - 0.9671 \quad (R^2 = 0.9594)$

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程描述.并且对比来看,Langmuir 方程模拟效果比 Freundlich 方程要好($R_L^2 > R_F^2$).

2.3 不同pH值下的吸附等温线方程的参数比较

为了便于观察 pH 值对 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程中各参数的影响,利用表 1 中列出的方程式,通过计算得出了 pH 值与方程参数之间的关系,如表 2 所示.观察 pH 值对 Freundlich 方程 K_F 和 $1/n$ 的影响可以看出, K_F 随着 pH 值的增加而减小, $1/n$ 则随着 pH 值的增加而增加.在 Freundlich 方程中, K_F 为吸附容量的指示, n 为吸附强度的指示.由上面的结果可以看出,随着 pH 值增加,吸附容量(K_F 指示)减少,而吸附强度(n 指示)同样也减小.同样,观察 pH 值对 Langmuir 方程参数的影响,可以看出, pH 值对 $q_{\max}$ 和 b 值的影响没有明显规律可寻.在 Langmuir 方程中, $q_{\max}$ 代表给定条件下的最大吸附量, b 是与吸附剂和吸附质之间亲和力有关的常量, b 越大代表两者之间的亲和力越大.

表 2 不同 pH 值下 Langmuir 和 Freundlich 方程的参数比较($t = 25^{\circ}\text{C}$)

Table 2 Comparison between parameters of Langmuir equation and Freundlich equation at different pH values

pH	F 方程			L 方程		
	K_F	$1/n$	R^2	$q_{\max}$	b	R^2
3.6	0.986 6	0.461 4	0.867 5	7.776 0	0.064	0.945 2
6.5	0.047 4	0.817 8	0.969 5	6.317 1	0.004 8	0.995 2
11.7	0.003 3	1.271 6	0.904 9	1.034 0	0.006 0	0.959 4

3 结论

(1)初始 pH 值的影响结果表明, pH 值对 4-氯酚的吸附影响很大, pH 值与吸附量呈负相关.并且 F 方程中 K_F 和 n 均随着 pH 值的增加而减小, L 方程中参数 $q_{\max}$ 和 b 值受 pH 值的影响没有明显规律可寻.

(2)不同 pH 值下的吸附等温线研究结果表明, 4-氯酚在厌氧颗粒污泥上的吸附行为符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程, 并且大多情况下, Langmuir 方程的模拟结果比 Freundlich 方程模拟的结果更好($R_L^2 > R_F^2$).

参考文献:

[1] 王建龙.生物固定化技术与水污染控制[M].北京:科学出版社,2002.248 ~ 299.

[2] Wang Jianlong, Qian Yi, Horan N, *et al.* Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass[J]. Bioresource Technology, 2000, **75**: 157 ~ 161.

[3] Abburi K. Adsorption of phenol and *p*-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **B105**: 143 ~ 156.

[4] Jung Min-Woo, Ahn Kyu-Hong, Lee Yonghun, *et al.* Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC) [J]. Microchemical Journal, 2001, **70**: 123 ~ 131.

[5] Aksu Z, Yener J. A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents [J]. Water Management, 2001, **21**: 695 ~ 702.

- [6] 董爱明. 氯酚类化合物生物降解的研究现状及其应用前景[J]. 净水技术, 1996, **55**(1): 18 ~ 22.
- [7] Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review [J]. Process Biochemistry, 2005, **40**: 997 ~ 1026.
- [8] Benoit P, Barriuso E, Calvet R. Biosorption characterization of herbicides, 2, 4-D and atrazine, and two chlorophenols on fungal mycelium[J]. Chemosphere, 1998, **27**(7): 1271 ~ 1282.
- [9] Denizli A, Cihangir N, Tuzmen N, *et al.* Removal of chlorophenols from aquatic systems using the dried and dead fungus *Pleurotus sajorajju*[J]. Bioresource Technology, 2005, **96**: 59 ~ 62.
- [10] Kennedy K J, Pham T T. Effect of anaerobic sludge source and condition on biosorption of PCP[J]. Water Research, 1995, **29**(10): 2360 ~ 2366.
- [11] Ning Z, Fernandes L, Kennedy K J. Chlorophenol sorption to anaerobic granules under dynamic conditions[J]. Water Research, 1999, **33**(1): 180 ~ 188.
- [12] 吕昕, 张晓健, 瞿福平, 等. 生物处理过程中活性污泥对氯代芳香化合物吸附性能的研究[J]. 环境化学, 1998, **17**(1): 34 ~ 37.
- [13] Aksu Z, Yener J. Investigation of the biosorption of phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge[J]. Process Biochemistry, 1998, **33**(6): 649 ~ 655.
- [14] Sinclair G M, Paton G I, Meharg A A, *et al.* Lux-biosensor assessment of pH effects on microbial sorption and toxicity of chlorophenols [J]. FEMS Microbiology Letters, 1999, **174**: 273 ~ 278.
- [15] Kennedy K J, Lu Jinghua, Mohn W W. Biosorption of chlorophenols to anaerobic granular sludge[J]. Water Research, 1992, **26**(8): 1085 ~ 1092.
- [16] 陈勇生, 闫姝, 孙启俊, 等. 酚类化合物的生物吸附特征与其结构关系[J]. 中国环境科学, 1998, **18**(3): 248 ~ 251.
- [17] 郝丽芳, 周岳溪, 张寒霜. 厌氧颗粒污泥对五氯酚(PCP)的吸附、解吸及生物降解[J]. 中国环境科学, 1999, **19**(1): 5 ~ 8.