

活性污泥快速吸附污水碳源的动力学研究

刘宏波, 文湘华*, 赵芳

(清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 为了解不同活性污泥对污水中碳源的吸附机制, 探讨利用活性污泥吸附、回收污水碳源的可行性, 研究了 3 种活性污泥 (富碳、硝化和反硝化污泥) 对城市污水中有机物吸附特征, 并采用以 Ritchie 速率方程为基础的 3 种吸附动力学方程对此吸附过程进行了动力学数据分析. 在吸附过程的前 30 min 左右, 活性污泥以物理吸附为主, 可用 Lagergren 单层吸附模型表述. 富碳污泥的吸附量 (COD/SS) 最大, 约 60 mg/g, 但吸附速率要较反硝化污泥慢; 硝化污泥的吸附速率最小, 但吸附容量较反硝化污泥大, 约 35 mg/g. 富碳、硝化和反硝化污泥的拟合参数 θ_0 值分别为 0.284、0.777 和 0.923, 说明富碳污泥表面吸附的有机物通过预处理, 清洗得最彻底, 即富碳污泥对有机物的结合力度最小, 有利于被吸附碳源的释放. 采用 Langmuir 模型拟合可知, 在此吸附试验条件, 有机物浓度是影响污泥吸附量的关键参数, 温度影响非常小. 本研究分析了不同种类活性污泥对污水碳源的吸附动力学规律, 为动力学分析活性污泥的除污机制提供了方法, 为利用活性污泥的吸附作用回收污水碳源提供了理论基础.

关键词: 活性污泥; 污水碳源; 吸附动力学; 模型; 有机物浓度

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2593-05

Dynamics of Quickly Absorption of the Carbon Source in Wastewater by Activated Sludge

LIU Hong-bo, WEN Xiang-hua, ZHAO Fang

(ESPC State Key Joint Laboratory, Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In this paper, absorption characteristics of organic matter in municipal wastewater by three kinds of activated sludge (carbon-enriching, nitrification and denitrification sludge) were studied, and the absorption kinetic data was checked using three kinds of absorption kinetic equations based on Ritchie rate equation. The objectives of this study were to investigate the absorption mechanism of activated sludge to organic matter in municipal wastewater, and to identify the possibility of reclaiming organic matter by activated sludge. Results indicated that in the early 30 min, absorption process of organic matter by activated sludge was found to be mainly physical adsorption, which could be expressed by the Lagergren single-layer adsorption model. The carbon-enriching sludge had the highest adsorption capacity (COD/SS) which was 60 mg/g but the adsorption rate was lower than that of denitrification sludge. While nitrification sludge had the lowest adsorption rate and higher adsorption capacity compared with denitrification sludge, which was about 35 mg/g. The rates of the fitting index θ_0 of carbon-enriching, nitrification and denitrification sludge were 0.284, 0.777 and 0.923, respectively, which indicated that the sorbed organic matter on the surface of carbon-enriching sludge was the easiest fraction to be washed away. That is, the combination intensity of carbon-enriching sludge and organic matter was the feeblest, which was convenient for carbon-enriching sludge to release sorbed carbon. Furthermore, by fitting with Langmuir model, concentration of organic matter was found to be the key parameter influencing the adsorption capacity of activated sludge, while the influence of temperature was not obvious. The kinetic law of organic matter absorption by activated sludge was developed, which introduces a way to kinetically analyze the removing mechanism of pollutant by activated sludge and provides theoretical base for the reclaiming of nutrients in wastewater by the absorption of activated sludge.

Key words: activated sludge; carbon in wastewater; absorption dynamics; model; organic matter concentration

活性污泥絮凝体是高度亲水的极性物质, 其絮凝体上的菌胶团对污染物物质有强烈的吸附性能, 当污染物与活性污泥絮凝体接触时, 污染物即被吸附^[1]. 目前, 国内外许多学者对于活性污泥吸附方面作了大量工作, 但主要是以去除水体中重金属^[2, 3]和难降解有机物^[4, 5]为主; 也有少量关于活性污泥吸附机制方面的研究, 如 Ren 等^[6]研究表明, 活性污泥的吸附过程可以分为吸热的不可逆性

化学吸附和放热的可逆性物理吸附; 孔海霞等^[7]研究了活性污泥对不同对象的吸附效果, 结果表明活性污泥对可溶性有机物的去除率小于不溶性有机物的去除率.

收稿日期: 2010-11-27; 修订日期: 2011-03-01

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07313)

作者简介: 刘宏波 (1980 ~), 男, 博士后, 主要研究方向为污水处理技术及设备的研发, E-mail: lewterme@126.com

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

目前关于活性污泥吸附动力学方面的报道,主要涉及对某一特定或已知物质的吸附研究,常用于动力学数据分析的模型主要有 Langmuir 方程、Freundlich 方程、BET 方程、Scatchard 曲线、Puranik-Paknikar 模型和 Thomas 动力学模型等^[8~12]. 如俞汉青等^[13]利用 Freundlich 方程,推导出了活性污泥对非极性有机物的吸附模型;王春英等^[14]比较了久置、好氧及厌氧污泥对亚甲蓝的吸附动力学特征. 然而污水中的有机物是一个非常复杂的组分,活性污泥对其的吸附作用是一个包含物理、化学和生物的结合过程,还未见有相关的动力学研究.

一般认为活性污泥对污水中碳源的吸附过程可以分为 2 个阶段^[15]: 第一阶段发生在细胞壁表面,进行得很快;第二阶段称为主动吸附,在这一阶段有机物进入细胞内部,需要消耗细胞新陈代谢所产生的能量,进行得很慢. 本研究创新性地提出通过调节反应时间,将活性污泥对污水碳源的降解过程控制在第一阶段,以利用活性污泥的吸附作用回收污水

中的碳源;通过对不同种类活性污泥的吸附特征和动力学规律的研究,确立其动力学反应模型和底物浓度影响动力学规律,并针对模型拟合参数,考察活性污泥作为吸附剂的特征.

1 材料与方法

1.1 试验活性污泥来源

试验所用活性污泥取自一套自行设计的污水处理中试系统,此系统按污水流程依次包括进水碳源富集单元(利用活性污泥吸附与富集进水中的碳源)、硝化单元(低 C/N 进水,以自养硝化菌为主)和后置反硝化单元,且每个反应单元之后都设有独立的沉淀池,将不同种类的污泥严格地分开,各个单元的活性污泥分别为富碳污泥、硝化污泥和反硝化污泥,且各个单元内活性污泥的主要理化性质如表 1 所示. 活性污泥用于吸附试验前,首先用蒸馏水淘洗 3 遍,并用蒸馏水调整到合适的浓度,没有采用其它预处理措施,以保持活性污泥原有的特性.

表 1 活性污泥的主要理化性质
Table 1 Main physicochemical characteristics of activated sludge

活性污泥种类	MLSS /mg·L ⁻¹	MLVSS /mg·L ⁻¹	SVI /mL·g ⁻¹	<i>f</i> 值	SRT /d	DO /mg·L ⁻¹
富碳污泥	9 150	5 465	34. 21	0. 60	0. 75	≤0. 5
硝化污泥	7 500	4 285	83. 67	0. 57	14. 2	2. 0~4. 0
反硝化污泥	7 240	4 430	90. 64	0. 61	7. 5	0. 1~1. 0

1.2 试验污水

试验污水取之于无锡市某污水处理厂的旋流沉沙池出水,污水的平均 COD、NH₄⁺-N、TN 和 TP 浓度分别为 597. 5、24. 9、40. 1 和 9. 38 mg/L.

1.3 分析项目与方法

用于监测污水和污泥特征的分析项目和方法主要包括: MLSS 和 VSS 采用称重法测定;TCOD 和 SCOD 测定用标准重铬酸钾法;pH 测定采用 pB-10

精密 pH 计测定^[16].

2 动力学模型

2.1 表述吸附过程的动力学方程

以 Ritchie 速率方程为基础可以推导出 4 种吸附动力学方程^[17],即常规单层吸附动力学模型、Lagergren 单层吸附动力学模型方程、改进的双层吸附动力学模型方程和 Ritchie 双层吸附方程(表 2).

表 2 吸附等温线的理论模型
Table 2 Theoretic model of absorption isotherms

序号	吸附模式	吸附模型方程	方程中得到常数
1	常规单层吸附动力学模型	$q_t = q_e [1 - \beta_1 \exp(-k_1 t)]$	β_1 、 k_1 为吸附常数, $\beta_1 = 1 - \theta_0$, θ_0 为预吸附参数
2	Lagergren 单层吸附动力学模型方程	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$	当无预吸附时, $\theta_0 = 0$
3	改进的双层吸附动力学模型方程	$q_t = q_e \left[1 - \frac{1}{\beta_2 + k_2} \right]$	β_2 、 k_2 为吸附常数, $\beta_2 = \frac{1}{1 - \theta_0}$, θ_0 为预吸附参数
4	Ritchie 双层吸附方程	$q_t = q_e \left[1 - \frac{1}{1 + k_2 t} \right]$	当无预吸附时,即 $\theta_0 = 0$, $\beta_2 = 1$

同时以正规偏差(ND)来衡量吸附模型与试验结果的拟合程度^[18],正规偏差为试验值与理论值或

吸附方程计算得到的数据之间的关系,其计算公式为式(5).

$$ND = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{(\rho_i^{cal} - \rho_i^{exp})}{\rho_i^{exp}} \right| \quad (5)$$

式中, ρ_i^{exp} 和 ρ_i^{cal} 分别为活性污泥对污水有机物吸附量的试验值和计算值, n 是试验点数.

2.2 描述有机物浓度影响的动力学方程

本研究采用 Langmuir 方程分析有机物浓度对活性污泥吸附量的影响. Langmuir 模型是均质表面的单层吸附, 吸附过程中能量不变^[8], 可以表示为:

$$q = \frac{q_m bc}{1 + bc} \quad (6)$$

式中, q 为单位质量吸附颗粒所吸附的有机物 (mg/mg), q_m 为有机物的最大吸附量 (mg), b 为与吸附能量有关的常数, c 为生物吸附平衡时溶液中的有机物浓度 (mg/L).

通过试验数据, 分别以 $1/q$ 对 $1/c$ 作图, 然后采用直线拟合, 从直线的斜率和截距可求出 q_m 和 b 的值.

3 结果与讨论

3.1 不同种类活性污泥对污水中有机物的吸附过程

将 3 种活性污泥的 MLSS 都调整到 2 500 mg/L 左右, pH 为 7.0 ~ 8.0 时, 不同种类活性污泥对污水中有机物 (按 COD 计) 的吸附过程和拟合结果如图 1 和 2 所示, 可见此吸附过程的第一阶段发生在前 30 min 内, 所以选取 5、10、20 和 30 min 时间点的试验数据值, 分别按模型 2 和 4 (表 2) 进行拟合, 模型中的常数可由试验数据以最小二乘法求得, 然后对由模型方程所得的计算曲线与试验曲线进行比较, 以研究不同种类污泥的吸附特征的异同.

3 种污泥的吸附过程表明, 活性污泥对污水中有机物的吸附是一个快速的过程, 在较短的时间内, 3 种污泥均能达到一个较大的吸附量, 且随时间的进一步延长, 被吸附的有机物开始释放. 说明活性污泥前期对污水有机物的吸附主要是胞外吸附, 可能主要是和细胞壁上的活性基团发生定量结合反应. 同时, 比较这 3 种污泥的吸附曲线可知, 在吸附的第一阶段, 富碳污泥的吸附量最大, 但吸附速率要较反硝化污泥慢, 这可能是因为不同的运行工况下, 富碳污泥适应了吸碳和释碳的生长环境, 所以其吸附容量较反硝化污泥大, 但反硝化污泥 (后置反硝化) 长期处于碳源不足的“饥饿”环境, 所以其吸附速率较大. 硝化污泥的吸附速率最小, 但吸附容量较反硝化污泥大, 这主要是因为进水进入硝化池之前, 进行

了碳源吸附处理, 硝化池有机负荷非常低, 所以单位质量硝化污泥可以吸附更多的碳源, 但硝化污泥中自养菌浓度高, 对碳源的吸附速率可能有一定的影响.

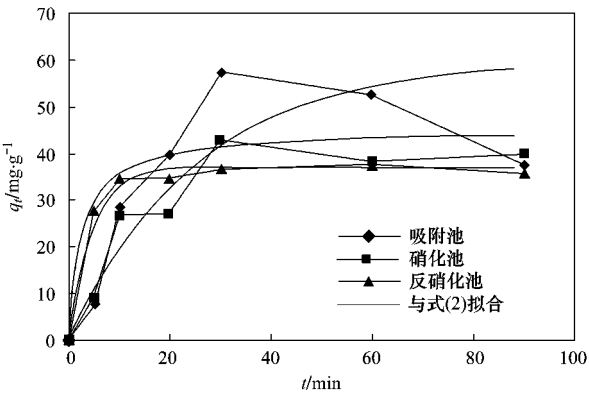


图 1 不同种类活性污泥的吸附数据与 Lagergren 模型拟合情况

Fig. 1 Fitting results of the absorption data of different activated sludges with Lagergren model

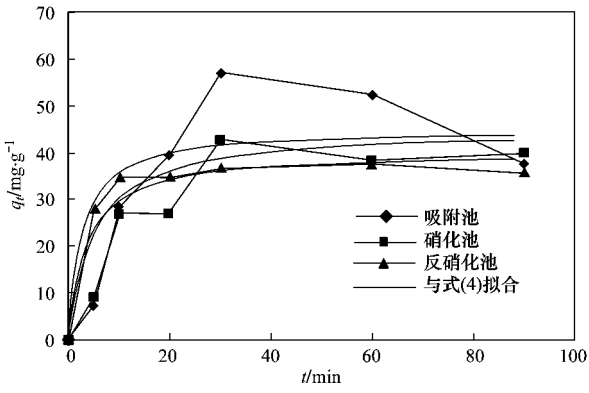


图 2 不同种类活性污泥的吸附数据与 Ritchie 模型拟合情况

Fig. 2 Fitting results of the absorption data of different activated sludges with Ritchie model

3.2 吸附模型分析

各种活性污泥的吸附数据与表 2 中的模型分别拟合后的吸附参数和正规偏差值如表 3 所示. 可见, Lagergren 单层吸附模型更加适合于表达活性污泥的吸附过程, 即活性污泥对污水碳源的吸附的第一阶段是以表层的物理吸附为主.

在与式 (1) 和 (3) 进行数据拟合时, 其拟合参数 θ_0 假设为 0, 即假设活性污泥在进行吸附反应之前, 已经将活性污泥表面吸附的有机物清洗干净, 且活性污泥的最大吸附量为吸附平衡时活性污泥在此吸附试验阶段所吸附的有机物量. 然而, 活性污泥表面

的有机物是不可能完全清洗干净的,此假设将活性污泥表面未清洗去除的有机物视为活性污泥的一部分,而且在实际运行过程中,活性污泥对被吸附有机物的释放也不可能是彻底的,因此,采用此假设进行式(1)和(3)数据拟合,更适合于实际应用。

同时,由表 2 的吸附模型可知, θ_0 表示活性污泥在进行吸附反应之前的饱和度,即 θ_0 越小,表示活性污泥表面越干净,有机物清洗或释放得更彻底.因此,可以通过将各种活性污泥的吸附数据与式(2)和(4)拟合,以最小二乘法计算出各自的吸

附参数 θ_0 值,进而可以判断各种活性污泥表面的预吸附程度,分析不同种类活性污泥去除或回收污水中碳源的能力.由表 3 可知,富碳污泥的 θ_0 最小,硝化污泥次之,反硝化污泥最大,这就说明富碳污泥通过长期的吸碳与释碳中试运行,已经驯化为一种可高效回收污水碳源的活性污泥系统;而硝化污泥中自养菌浓度高,污泥整体对有机物的结合力度较反硝化污泥小;反硝化污泥表现出很强的有机物结合能力,被其吸附的有机体很难通过简单清洗来解吸。

表 3 活性污泥吸附试验数据拟合结果的吸附参数与正规偏差

活性污泥	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$		$q_t = q_e (1 - \beta_1 \exp(-k_1 t))$				$q_t = q_e \left[1 - \frac{1}{1 + k_2 t}\right]$			$q_t = q_e \left[1 - \frac{1}{\beta_2 + k_2}\right]$			
	k_1	ND	k_1	β_1	θ_0	ND	k_2	ND		k_2	β_2	θ_0	ND
富碳污泥	0.0588	0.334	0.238	0.716	0.284	1.728	0.375	0.881		666.67	-3333	0.0003	2.21
硝化污泥	0.0394	0.180	0.108	0.223	0.777	1.970	0.202	0.524		-0.473	-3.67	0.375	1.18
反硝化污泥	0.220	0.055	0.011	-1.923	0.923	1.547	0.286	0.086		-0.095	-2.74	0.575	0.31

3.3 有机物浓度对吸附过程的影响

为了进一步考察活性污泥对污水有机物的吸附特征,试验还研究了不同有机物浓度下富碳污泥的吸附特征.将原污水按不同比例进行稀释,然后采用富碳污泥对其进行吸附处理,反应 MLSS 为 3 265 mg/L,MLVSS 为 1 801 mg/L,pH 为 7.0~8.0,如图 3 所示,在反应时间为 30 min 以内时,活性污泥对不同浓度污水中碳源的吸附特征类似,吸附曲线接近平行.由于此吸附过程以单层吸附为主,所以可以采用 Langmuir 模型进行拟合,分析有机物浓度对活性污泥吸附量的影响,拟合模型如式(7)所示($R^2 = 0.9566$),可见在此试验条件下,有机物浓度是影响活性污泥吸附量的最关键参数; b 值较小(0.001),说明在此试验温度范围内(常温,约 20℃),活性污泥吸热或放热作用不明显。

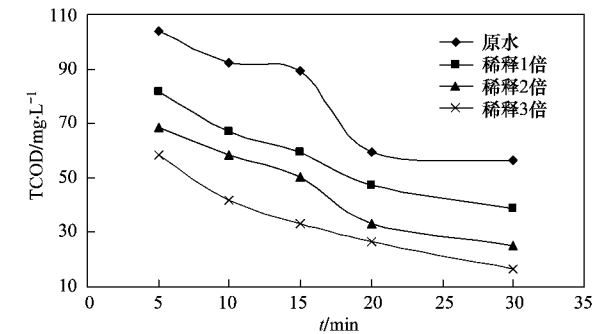


图 3 污水有机物浓度对活性污泥的吸附动力学的影响
Fig. 3 Effects of organic matter concentration in wastewater on the sorption kinetics of activated sludge

$$q = \frac{5c}{1 + 0.001c} \approx 5c \tag{7}$$

4 结论

(1)3 种活性污泥对污水中碳源的吸附过程可以分为快速吸附(前 30 min 内)和主动吸附 2 个阶段,第一阶段以物理吸附为主,可以用常规吸附模型进行拟合.富碳污泥的吸附量最大,但吸附速率要较反硝化污泥慢;硝化污泥的吸附速率最小,但吸附容量较反硝化污泥大。

(2)Lagergren 单层吸附模型与活性污泥吸附数据的拟合效果最好,能够证实活性污泥在快速吸附阶段是以物理吸附为主.同时,富碳污泥的拟合参数 θ_0 值最小,表明富碳污泥与有机物的结合力度最小,更加适于快速吸碳和释碳的运行模式。

(3)在不同有机物浓度下,富碳污泥吸附曲线接近平行;且能够与 Langmuir 模型进行较好的拟合($R^2 = 0.9566$),从拟合模型可知,有机物浓度是影响活性污泥吸附量的最关键参数,温度影响较小。

参考文献:

[1] 曾国驱,肖晓科,贾宗剑. 活性污泥吸附预处理重油裂化制气废水[J]. 城市环境与城市生态, 2002, 15(4): 55-57.
[2] Julien L, Magali C, Christophe D. Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 652-660.
[3] Mehmet K, Mustafa E K, Süleyman M, et al. Hg(II) and Pb (II) adsorption on activated sludge biomass: Effective

biosorption mechanism [J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, **87**: 1-8.

[4] Marco N M, Maria J M, Francisco J. A comparative study of the adsorption of humic acid, fulvic acid and phenol onto *Bacillus subtilis* and activated sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **149**: 42-48.

[5] Basibuyuk M, Forster C F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system [J]. Process Biochemistry, 2003, **38**: 1311-1316.

[6] Ren Y X, Nakano K, Nomura M, *et al.* A thermodynamic analysis on adsorption of estrogens in activated sludge process [J]. Water Research, 2007, **41**: 2341-2348.

[7] 孔海霞,袁林江,王晓昌. 活性污泥对污水中有机物、铵和磷酸盐的生物吸附试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2007, **39** (5): 735-740.

[8] 杨萍,王文安,盖世义. 固定化微生物颗粒吸附平衡方程和动力学模型[J]. 河北建筑工程学院学报, 2004, **22** (4): 29-34.

[9] 王圣瑞,金相灿,赵海超. 沉水植物黑藻对沉积物磷吸附动力学的影 响[J]. 地球化学, 2006, **35** (6): 645-650.

[10] 黄满红,李咏梅,顾国维. 蛋白质在城市污水活性污泥处理系统中的降解动力学模型研究[J]. 环境化学, 2009, **28** (3): 404-408.

[11] 曾庆玲,李咏梅,顾国维. 厌氧与缺氧污泥对 17 β -雌二醇吸附性能的研究[J]. 环境科学,2007, **28**(9): 1981-1986.

[12] 申哲民,王文华,贾金平. 一种两步联合控制吸附动力学模型的研究[J]. 环境科学学报, 2001, **21** (S1): 86-87.

[13] 俞汉青,郑煌铭,顾国维,等. 活性污泥对四种非极性有机物的吸附[J]. 环境科学学报, 2003, **23** (4): 546-548.

[14] 王春英,黄晓霞,刘茹. 久置、好氧及厌氧污泥对亚甲蓝的吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2010, **36** (4): 45-49.

[15] 高廷耀,顾国维. 水污染控制工程 [M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 1999.

[16] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

[17] 刘丽艳,孙津生,李鑫钢. 复合吸附剂吸附废水中的重金属离子的动力学研究[J]. 化工机械, 2005, **32** (5): 267-270.

[18] 陈玉梅,蔡再生,姚建洲. 酸性染料在雄蚕丝上的吸附 [J]. 印染助剂, 2010, **27** (6): 10-12.