

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2010.05.017

SBR 活性污泥吸附水中重金属离子的研究

吴云海,胡 蟥,谢正威

(河海大学环境学院 江苏 南京 210098)

摘要 研究了 SBR 活性污泥对重金属离子(Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+})的吸附作用。结果表明 :在 30℃ 温度下 ,pH 为 5 时 ,其对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除率达到最大值 50% 左右 ;当 pH 为 3 时 ,对 Fe^{3+} 的去除率达到最大值 73.6%。吸附动力学过程可用二级吸附速率方程描述。在 10 ~ 30℃ 温度范围内 ,随着温度的升高 , Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 的去除率分别由 54.6%、46.3%、45.3%、68.9% 增大到 58.6%、51.3%、49.6%、73.6%。当重金属离子初始质量浓度为 50 mg/L ,污泥投加量为 0.2 g 时 , Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的去除率达到最大值 ,分别为 61.5%、54.3%、53.3% 和 76.2%。吸附等温线结果表明 , Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 在吸附剂上的吸附可用 Freundlich 方程描述。

关键词 SBR 活性污泥 ;重金属 ;吸附等温线 ;动力学

中图分类号 :X703 文献标识码 :A 文章编号 :1004-6933(2010)05-0071-04

Study on adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by SBR activated sludge

WU Yun-hai , HU Yue , XIE Zheng-wei

(College of Environment , Hohai University , Nanjing 210098 , China)

Abstract : The absorption of heavy metal ions such as Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , and Fe^{3+} was studied using SBR activated sludge. The results showed that when the temperature was 30℃ , the maximum removal rate of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Mn^{2+} was about 50% at a pH value of 5 and the maximum removal rate of Fe^{3+} was 73.6% at a pH value of 3. The absorption dynamics followed second-order kinetics. The removal rates of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , and Fe^{3+} increased from 54.6% , 46.3% , 45.3% , 68.9% to 58.6% , 51.3% , 49.6% , and 73.6% , respectively , when the temperature increased from 10℃ to 30℃ . When the initial concentration of metal ions was 50mg/L and sludge dosage was 0.2g , the removal rates of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , and Fe^{3+} increased to their maximum values , which were 61.5% , 54.3% , 53.3% , and 76.2% , respectively. The experimental data of the adsorption isotherm indicated that the absorption process of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , and Fe^{3+} could be represented by the Freundlich equation.

Key words : SBR activated sludge ; heavy metal ; adsorption isotherm ; kinetics

目前 ,重金属对水体的污染已成为重要的环境问题之一。传统的治理方法有离子交换法、化学沉淀法、膜方法(反渗析、电渗析、超滤)、活性炭吸附法等 ,由于成本比较高、低浓度条件下的去除效果比较差、处置困难、易产生二次污染等原因而使其应用受到限制^[1-2] ,而生物吸附方法是目前研究的热点之一 ,它具有成本低廉、高效的优点。根据实际情况选择廉价高效的吸附剂 ,对于经济地处理含重金属离

子的废水具有重要意义。序批式活性污泥法工艺(简称 SBR 工艺)运行方式灵活 ,可以实现厌氧/缺氧/好氧的交替运行 ,这种交替变化的环境条件常可获得沉降性能好的活性污泥 ,成本低 ,且方便可取。笔者选择来自某新港开发区污水处理厂的 SBR 回流活性污泥经清洗烘干后作为实验的生物吸附剂 ,进行吸附重金属离子(Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+})的研究 ,主要探讨了 pH、温度和污泥投加量对吸附重金

属离子(Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+})的影响以及吸附等温线和吸附动力学曲线。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

prodigy 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES);SRA-BA 水浴恒温振荡器;MODEL 6010 便携式微电脑型 mV/Temp/酸碱度测试器;AW320 电子分析天平;YX-450Z 型热力蒸气压力消毒器;TDL-40B 低速离心机。

1.2 材料

实验溶液:分别配置 10 g/L 的铜、锌、锰和铁储备液,贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱中保存。

1.3 吸附试验

1.3.1 溶液 pH 值对吸附效果的影响

取 $\rho = 50 \text{ mg/L}$ 的 Cu^{2+} 溶液,加入 0.1 g 吸附剂。为了防止重金属离子在 pH 过高的情况下发生沉淀作用,只考虑酸性条件下对金属离子的吸附研究。用 HCl 溶液调节 pH 值至 1、2、3、4、5、6,放入水浴恒温振荡器中以 30°C 、150 r/min 转速,振荡 6 h。取平衡后溶液用 ICP-AES 测重金属离子浓度。

1.3.2 动力学实验

动力学实验是将初始质量浓度为 50 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 4 种重金属离子溶液分别与 0.1 g 吸附剂混合,用 HCl 溶液调节 pH 值至 5 (调节 Fe^{3+} 溶液 pH 值为 3),吸附温度保持在 30°C ,转速为 150 r/min 条件下振荡,分别在 5、15、30、45、60、90、120、180、240 min 取出测浓度。用 Lagergren first-order 模型和 second-order 模型对实验数据进行评价。

1.3.3 温度对吸附作用的影响

考虑到实际应用中多采用自然温度,本研究中温度选择自然水温的范围。

用水浴锅调节体系的实验温度,取 10°C 、 20°C 、 30°C 3 个温度值。分别取 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 4 种初始质量浓度都为 50 mg/L 的重金属离子溶液,各加入 0.1 g 吸附剂。用 HCl 溶液调节 pH 值至 5 (调节 Fe^{3+} 溶液 pH 值为 3)。分别在不同温度的水浴恒温振荡器(转速为 150 r/min)中震荡 6 h。取平衡后的溶液测浓度。

1.3.4 污泥投加量对吸附作用的影响

污泥的投加量设置为 0.02 g、0.05 g、0.10 g、0.15 g、0.20 g 5 个值。取不同量的吸附剂加入 4 种重金属离子溶液中进行实验,测出平衡后溶液中重金属离子的浓度。

1.3.5 等温吸附实验

设置重金属离子的质量浓度梯度为 5 mg/L、

15 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、70 mg/L,各加入 0.1 g 吸附剂,用 HCl 溶液调节 pH 值至 5 (调节 Fe^{3+} 溶液 pH 值为 3),放入水浴恒温振荡器中振荡 6 h。取平衡后溶液测浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 值对吸附的影响

pH 值是影响生物吸附的一个重要因素,pH 值对 SBR 活性污泥吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 的影响情况见图 1。

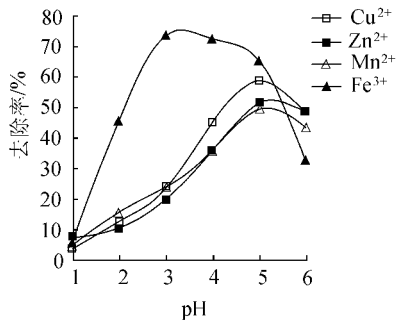


图 1 pH 对吸附去除率的影响

由图 1 可知,当 pH 值为 1 时,吸附去除率较小,随着 pH 升高,吸附去除率逐渐增大,其中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附去除率的增加主要集中在 pH 为 3~4 之间,对 Mn^{2+} 吸附去除率的增加主要集中在 pH 为 4~5 之间,对 Fe^{3+} 吸附去除率的增加主要集中在 1~3 之间。在 pH 为 5 左右,吸附剂对铜、锌、锰的吸附去除率达到最大值,而 pH 值为 3 时,对铁的吸附去除率达到最大值。pH 继续升高吸附去除率开始减小,这是由于 pH 影响溶液中重金属离子的存在状态、化学特性、生物细胞表面官能团的结构以及多种金属离子之间的相互竞争的结果^[3]。pH 值过低或过高对金属吸附都会存在不利影响。在 pH 值较低时,菌体细胞壁的连接基团会被水合氢离子所占据,由于同性相斥而阻碍金属离子接近细胞壁,溶液中大量水合氢离子会与金属离子竞争吸附活性位点,并使细胞壁质子化,增加细胞表面的静电斥力,抑制对金属离子的吸附,当 pH 值升高超过微生物表面的等电点时,连接基团暴露出更多的带负电荷的位点,表现出与带正电荷的重金属离子的亲和性增强,同时,微生物内的大多数酶活性增加,对重金属的载体协助运输等作用机制开始起重要作用,直接表现为微生物对重金属离子的吸附效率的升高^[4],而当溶液 pH 值超过金属离子沉淀的上限时,溶液中的金属离子以氢氧化物的形式存在,微生物可吸附的游离金属离子减少,所以金属离子的吸附去除率减小。

2.2 吸附动力学

动力学实验研究了 SBR 活性污泥吸附 4 种重

金属离子的过程中吸附量的变化情况 ,结果如图 2 所示。从图 2 可看出 4 种金属离子在吸附剂上第 1 阶段被动吸附非常迅速 ,在起初 15 min 内 ,SBR 活性污泥对重金属离子的吸附率很快 ,表现为 SBR 活性污泥对重金属离子的吸附量已超过总吸附量的 50% ,其中 ,对 Mn^{2+} 的吸附量已超过总吸附量的 80%。随后 ,吸附速度趋于减慢 ,到 60 min 左右后 ,几乎没有什么变化 ,达到平衡。

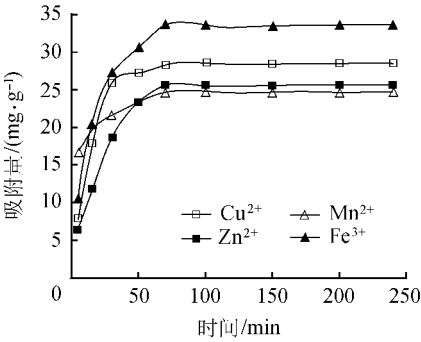


图 2 吸附动力学曲线

为了考察 SBR 活性污泥对重金属离子的吸附动力学特性 ,将实验结果分别用式(1)表示的 Lagergren 一级吸附速率方程和式(2)表示的二级吸附速率方程进行拟合。

$$\log(q_{eq} - q) = \log q_{eq} - \frac{k_1 \cdot ad}{2.303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot ad \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (2)$$

式中 : q_{eq} 、 q 分别为在吸附平衡时和 t 时刻的吸附量 mg/g ; $k_1 \cdot ad$ 为一级速率方程常数 , min^{-1} ; $k_2 \cdot ad$ 为二级速率方程常数 $g/(mg \cdot min)$ 。

为了分析 SBR 活性污泥对铜、锌、锰、铁的吸附动力学过程 ,利用上述方程对实验数据进行模拟 ,获得动力学参数列于表 1。

Lagergren 一级速率方程是基于如下假设 :吸附质占据吸附位点的速率与未被占据的位点数目成正比。只有当由模型计算出的平衡吸附量值与实验所得的一致时 ,模型才是有效的。实验和理论计算的平衡吸附量及其一级、二级动力学方程参数见表 1。由表 1 中的一级动力学线性相关系数可以看出 ,相关性并不好 ,而且计算的平衡吸附量与实验所得相差甚远。因此 ,吸附过程用 Lagergren 一级吸附速率

表 1 一级和二级动力学方程参数

金属类型	实验所得 平衡吸附量/ ($mg \cdot g^{-1}$)	一级动力学方程参数			二级动力学方程参数		
		$K_1 \cdot ad/min$	$q_{eq}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$k_2 \cdot ad/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$q_{eq}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
Cu^{2+}	28.532	0.0569	24.114	0.9862	0.4762	29.498	0.9974
Zn^{2+}	25.626	0.0474	22.040	0.9868	0.2096	27.027	0.9942
Mn^{2+}	24.752	0.0566	16.151	0.9365	0.6703	25.063	0.9997
Fe^{3+}	33.650	0.0537	27.884	0.9820	0.7189	34.722	0.9980

方程拟合性较差。二级动力学模型基于如下假设 :吸附质在吸附剂上的吸附为化学吸附。这一过程也常用来预测整个吸附行为。速率常数($k_2 \cdot ad$)、相关系数以及模拟得出的平衡吸附量(q_{eq})见表 1。由表 1 可知 ,二级动力学相关系数接近 1 ,而且模拟得出的平衡吸附量与实验所得非常相似。这些结果说明在 SBR 活性污泥吸附铜、锌、锰、铁的体系中 ,吸附速率方程可以用二级吸附速率方程拟合。

2.3 温度对吸附的影响

不同温度下 SBR 活性污泥对重金属的吸附去除率见图 3。由图 3 可知 ,在相同条件下 ,当吸附达到平衡时 ,随着温度的升高 ,SBR 活性污泥对 4 种重金属吸附去除率也增加 ,发生这种现象的主要原因可能是该吸附是一个物理吸附的吸热过程。但在 10~30℃ 温度范围内 ,温度增加 20℃ ,而吸附去除率的增幅却均小于 5% ,这可能是因为温度升高可促进吸附反应的进行 ,使吸附去除率增大 ,而另一方面吸附吸收的热量较小 ,温度影响不显著 ,吸附去除率增幅比较小。

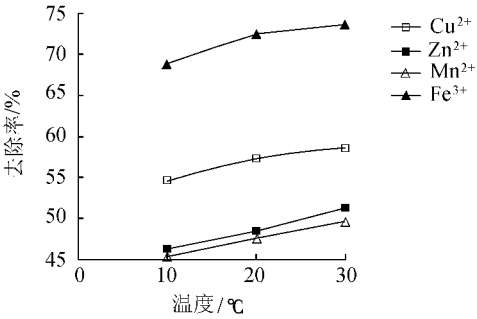


图 3 温度对吸附去除率的影响

2.4 污泥投加量对吸附的影响

由图 4 可见 ,增大污泥投加量 ,SBR 活性污泥对各重金属离子的去除率都有所提高。在低污泥投加量时吸附去除率增加较大 ,而污泥投加量较大时 ,对金属离子的吸附去除率增加幅度较为平缓。这可能是因为是在吸附剂投加量较低的情况下 ,吸附剂的总比表面积很小 ,官能团总量也很少 ,因而对重金属离子的吸附去除率较低。随着吸附剂投加量的增加 ,其总比表面积和官能团也增加 ,因此吸附率也增加。但当吸附剂投加量增大时 ,高浓度的生物吸附剂会在其外围形成屏蔽效应 ,阻止金属离子与吸附位点

的结合^[5],此外还有静电相互作用及反应基团间的相互干扰等原因。因此,当生物吸附剂浓度成倍增加时,对金属离子的吸附量却不随之成倍增加。

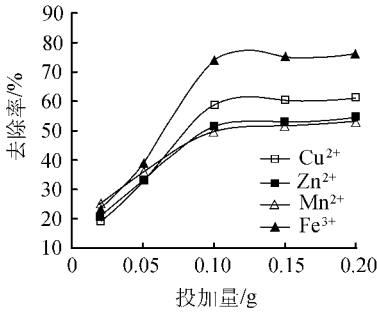


图4 污泥投加量对去除率的影响

2.5 吸附等温线

Freundlich 方程表达式为：

q_e = k \rho_e^{1/n} (3)

其线性形式为：

\ln q_e = \frac{1}{n} \ln \rho_e + \ln k (4)

式中：q_e 为吸附量，mg/g；\rho_e 为溶液中离子的平衡质量浓度，mg/L；k、n 为吸附常数。

将所得的实验数据用式(4)进行拟合，得出吸附等温线经验方程，进而可以求得不同浓度下的吸附量值，拟合结果如图5所示。

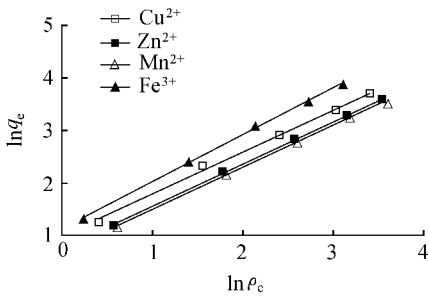


图5 Freundlich 方程拟合结果

由图5可以看出，实验结果可以较好地用这个方程进行拟合。方程的各参数如表2所示。从表2可知，实验数据与 Freundlich 方程拟合的相关系数均大于0.99，说明在所研究的金属离子浓度范围内，SBR 活性污泥对铜、锌、锰、铁的吸附可以用 Freundlich 方程表示。

表2 Freundlich 方程各参数值

金属元素	n	k	R ²
Cu ²⁺	1.2677	2.715	0.9949
Zn ²⁺	1.2379	2.077	0.9991
Mn ²⁺	1.2523	1.995	0.9972
Fe ³⁺	1.1179	3.046	0.9992

在 Freundlich 方程中，n 表示金属离子浓度对吸附能力的影响力，n 越大，则金属离子浓度对吸附能

力的影响越大^[6]。SBR 活性污泥吸附铜的 Freundlich 常数 n 最大，说明 SBR 活性污泥对铜的吸附受溶液中金属离子浓度的影响最大，锰、锌次之，最后为铁。k 表明吸附体系与金属离子的亲和能力，k 越大，吸附剂与金属离子的亲和能力越大。对照表2数据可知，SBR 活性污泥对金属离子的吸附亲和能力顺序为：Fe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺。

3 结 论

- a. SBR 活性污泥对 Cu²⁺、Mn²⁺、Zn²⁺ 的吸附最佳 pH 值为 5，对 Fe³⁺ 的吸附最佳 pH 值为 3。
- b. 动力学的研究结果表明，SBR 活性污泥对重金属离子的吸附动力学过程用 Lagergren 一级吸附速率方程拟合较差，而用二级吸附速率方程能够很好地拟合。
- c. 随着温度升高，SBR 活性污泥对重金属的吸附去除率也增加，其中，Cu²⁺ 的去除率由 54.6% 增大到 58.6%、Zn²⁺ 的去除率由 46.3% 增大到 51.3%、Mn²⁺ 的去除率由 45.3% 增大到 49.6%、Fe³⁺ 的去除率由 68.9% 增大到 73.6%。
- d. 随着污泥投加量的增加，SBR 活性污泥对金属离子的吸附效率也随之增加。其中当污泥投加量为 0.2g 时，Cu²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺ 和 Fe³⁺ 的去除率达到最大值，分别为 61.5%、54.3%、53.3% 和 76.2%。
- e. SBR 活性污泥对 Cu²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Fe³⁺ 吸附可以用 Freundlich 方程来描述。

参考文献：

[1] WANG J L, CHEN C. Biosorption of heavy metals by saccharomyces cerevisia: a review [J]. Biotechnology Advances 2006 24 :427-451.

[2] WANG J L. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of Saccharomyces cerevisiae [J]. Process Biochemistry 2002 37 847-850.

[3] YANG J B,VOLESKY B. Biosorption for Cu from ferruginous wastewater by algal biomass[J]. Water Research ,1998 ,32 (9) 2760-2768.

[4] 吴海锁,张鸿,张爱茜,等.活性污泥对重金属离子混合物的生物吸附[J].环境化学 2002 21(6) 528-532.

[5] ITOH M ,YUASA M ,KOBAYASHI T. Adsorption of metal ions on yeast cells at various cell concentration[J]. Plant Cell Physiol ,1975 ,16 :1167-1169.

[6] KACAR Y ,ARPA C ,TAN S ,et al. Biosorption of Hg(II) and Cd(II) from aqueous solutions : comparison of biosorptive capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated phanerochaete chrysosporium[J]. Process Biochemistry 2002 , 37 601-610.

(收稿日期 2009-09-01 编辑 徐 娟)