剩余活性污泥生物吸附重金属的动态试验

蒋成爱¹, 吴启堂¹, 林 毅², 吴顺辉¹

(1 华南农业大学资源环境学院,广东广州510642; 2 广州城市排水监测站,广东广州510160)

摘要: 用模拟污水在自制的活性污泥系统装置中进行不同投配比的回流剩余活性污泥(WAS)至初沉池的动态小试. 当污泥的投配比为 0. 030 g/L 时, 污水中 $Cu \times Zn \times Ni$ 3 种金属离子在初沉池分别可获得 $59\% \times 39\%$ 和 20% 的去除率, 总系统对污水中 $Cu \times Zn \times Ni$ 的去除率比没有 WAS 回流时分别提高了 $23\% \times 17\%$ 和 11%. 另外, 回流 WAS 系统也改善了系统对污水中 COD_{Cr} 的去除率. 试验结果表明将部分 WAS 回流至初沉池吸附去除重金属是可行和有效的.

关键词: 重金属去除; 剩余活性污泥; 动态小试; 回流工艺中图分类号: X703 文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2003)01-0020-04

剩余活性污泥(WAS)对重金属的生物吸附 (Biosorption)能力已为许多研究所证实[1~4];而在活性 污泥法的污水处理系统中,污泥中的重金属来源于污 水, 所以用部分 WAS 作吸附剂回流至初沉池来降低污 水及污泥中重金属 M^{n+} 的含量值得尝试和探索.为了 评估该设想的可行性和有效性,我们进行了一系列的 试验. 静态试验部分主要是有关 WAS 吸附 Cu²⁺、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 3 种重金属离子的吸附规律和几个主要因 子(pH、吸附时间、金属离子之间的吸附作用等)的最 佳值^{5,6}.研究发现污泥对 Cu²⁺、Zn²⁺ 有较好的吸附 率,并且初步选定 pH 为 7.0~8.0、吸附时间为 1h 左 右^[3],结果也表明,在回流投配比(体积分数)为 1/7 时 Cu^{2+} 已有较好的吸附率 (72%), 而在 1/4 时, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、Ni²⁺3 种离子分别有 78%、57%和 40%的吸附 率 6. 本研究是在这些结果的基础上进行 WAS 回流 至初沉池的动态小试, 研究回流后系统去除有机物 和重金属的效果,为这一设想的应用作更详细的研 究,同时进一步修正影响因子的最佳范围及投配比.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 污泥的来源与性质 投配比试验的污泥和动态试验部分的接种驯化所用的污泥取自广州市大坦沙污水厂的集泥井内,其有关理化性质如下: pH 为 6.8,含水率(w)为 86%, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 3 种离子的全量浓度分别为 $1.830 \cdot 2.288$ 和 $360 \text{ mg } ^{\circ}\text{kg}^{-1}$,总有机质、总氮和总磷的浓度分别为 510.38.2 和 $15.2 \text{ g } ^{\circ}\text{kg}^{-1}$. $1.1.2 \text{ M}^{2+}$ 溶液和模拟污水的配制 本试验选择大坦沙污水厂污水中浓度较高的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 3 种离子作试验。 M^{2+} 的母液由 A.R. 级 $CuSO_4$ $^{\circ}$ 5H2O、 $ZnSO_4$ $^{\circ}$ 7H2O 和 $NiCl_2$ $^{\circ}$ 6H2O 用去离子-蒸馏水配制而成。模拟污水的组成参考广州市大坦沙污水处理厂进水的成分特征,具体浓度和配制见表 1.

1.1.3 动态小试的装置图 动态小试的装置如图1. 其中: 1.完全混合暴气池产于上海封滨仪器厂; 2. 暴 气池的进水泵为瑞士产ECOS380(EM729)型蠕动

表 1 模拟污水成分及配制

Tab. 1 Components of simulated sewage (pH= $6.7 \sim 7.2$)

组成	θ/ (mg° L ⁻¹)	用料 组成		0/(1-1)	用料
component	P/ (mg°L)	reagents	component	0/ (mg° L ^{−1})	reagents
悬浮物		淀粉	Ca ²⁺	18. 18	CaCl ₂
COD	1.60	葡萄糖-谷氨酸+	${ m Mg}^{2+}$	2. 90	$MgSO_4°7H_2O$
COD_{Cr}	160	邻苯二甲酸氢钾	Na ⁺	117. 95	NaCl
T-N	24	NH ₄ Cl	Cu ²⁺	0. 131	$\text{CuSO}_4^{\circ}5\text{H}_2\text{O}$
T-P	2. 31	$K_2HPO_4°3H_2O$	Zn ²⁺	0. 502	$ZnSO_4 {}^{\circ} 7H_2O$
Fe^{2+}	2. 14	$FeSO_4 \circ 7H_2O$	Ni ²⁺	0. 157	NiCl ₂ °6H ₂ O

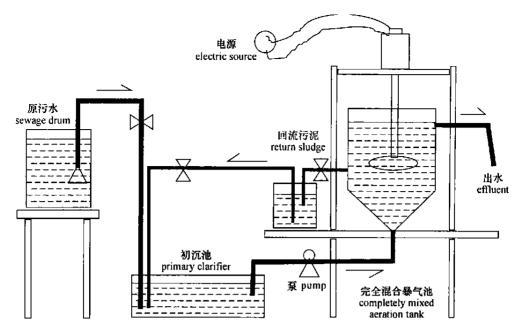


图 1 回流 WAS 至初沉池的活性污泥法装置图

Fig. 1 Flow chart of the laboratory-scale activated sludge process with returning waste activated sludge to primary clarifier

泵; 3. 初沉池为自制矩形玻璃池, 总体积为 7 L, 长为 40 cm, 宽为 10.3 cm, 高为 18.5 cm.

1.2 方法

1.2.1 活性污泥的驯化 从广州市大坦沙污水厂集泥井内取浓缩后的回流污泥 15 L 左右置于圆形暴气池中, 暂不经过初沉池, 将模拟污水直接从原污水桶泵入暴气池中, 每天 8 h 以间歇式进料^[7]进行暴气驯化至系统稳定[暴气池内混合液质量浓度(*MISS*)和出水 *COD*_G均处于相对恒定].

1.2.2 动态回流试验 以大坦沙污水厂污水中剩余产泥量每升 0.12 g 干污泥为基准,回流量(投配比)参考静态实验的结果,污水在初沉池中的停留时间为 1 h,活性污泥的 *MLSS* 的 pH 在 6.8 左右,污水的pH 则在 7.82 左右,两者以不同比例混合后的 pH 一般在 7.82 按图 1 所示的流程进行回流,重点作了

 $0.017\,\mathrm{g/L}$ [$\varphi=V($ 回流污泥)/V(本身剩余污泥)=1/7]、 $0.030\,\mathrm{g/L}$ ($\varphi=1/4$)2个投配比的动态小试. 每一个投配比的回流开始后每隔 4 h 取暴气池进、出水样各 1 瓶,同时取原污水样,分析 COD_{Gr} 值和 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 浓度,同时测定暴气池中 MLSS 浓度,一个回流比的回流结束后取出初沉池和部分暴气池污泥,然后将污水不经过初沉池直接泵入暴气池中来培养污泥,约 $3\sim4$ d 后,再做另外的投配比回流至初沉池的试验.

2 结果与分析

2.1 活性污泥的驯化结果

用污水厂集 泥井内污泥作接种污泥,用模拟废水驯化,分析暴气池进、出水样,测定其 *COD* G 及 3 种金属离子的浓度.其结果如表 2 所示.

表 2 污泥驯化成熟后系统的运行结果

Tab. 2 Operational result of the system after activated sludge was conditioned

日期	$COD_{\mathbb{G}}/ (\operatorname{mg}^{\circ} \operatorname{L}^{-1})$		- MLSS -	$\rho(\mathrm{Cu}^{2+})/(\mathrm{mg}^{\circ}\mathrm{L}^{-1})$		$\rho(\mathrm{Zn}^{2+})/(\mathrm{mg}^{\circ}\mathrm{L}^{-1})$		ρ(Ni ²⁺)/(mg°L ⁻¹)	
date	进水	出水	/ (g° L ⁻¹)	进水	出水	进水	出水	进水	出水
/(月/日)	influent	effluent		influent	effluent	influent	effluent	influent	effluent
12/ 15	151	86	1. 546	0. 170	0.043	0.498	0. 258	0.172	0.114
12/ 16	154	76	1. 898	0. 155	0.030	0.532	0. 258	0.154	0.110
12/ 17	158	81	2. 288	0. 156	0.072	0.524	0. 286	0.170	0.112
12/ 18	145	68	2. 171	0. 142	0.072	0.566	0. 316	0.149	0.112
12/ 19	161	69	2. 225	0. 118	0.050	0.592	0. 361	0.162	0. 122
12/20	151	69	2. 261	0. 138	0.065	0.570	0. 292	0.165	0.115
12/ 21	155	65	2. 307	0. 146	0.060	0.581	0. 301	0.153	0.110
平均去除率	5	53		62		2	16	29	
1 1 0/		-					-	-/	

由表 2 可知, 由于是以活性良好的活性污泥作菌种, , 驯化较短时间后 (7d), 系统基本处于稳定状态, COD_{Cr} 的去除率达 53%左右, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 也分别有 62%、46%和 29%的去除率, MLSS 也稳定在 2.3~g/L 左右.

2.2 WAS 回流至初沉池试验的结果

待系统驯化成熟后,按图 1 所示的流程,先后作了回流比分别为 1/7 和 1/4 的回流试验,所收集的污水和污泥样的分析结果见表 3 所示.

由表 3 可知, 投配比 1/7 时, 整个系统的 COD_{Cr} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 的总去除率分别较回流前提高了 8%、16%、9%、4%; 而投配比为 1/4 时, 系统的 COD_{Cr} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 总去除率较回流前分别提高

了 20%、22%、17%、11%. 可见,回流比提高后, COD_{Cr} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率都有较大的改善,增幅分别为 12%、6%、8%、7%. Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 3 种离子的去除率增幅接近,但经过初沉池时吸附率的增幅分别为 21%、8%、12%,总的去除效果的改善大多数是在初沉池内由剩余活性污泥对重金属的吸附所产生的,而且以 Cu^{2+} 增幅最高,回流后由于暴气池进水中各金属离子的浓度已降低,所以暴气池中的去除效果相对回流前有所降低;另一方面,投配比为 1/4,整个系统的 COD_{Cr} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 的总去除率分别达到 73%、85%、63%和 40%,3 种金属离子有较好的去除率,特别是 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} ,而且也改善了系统对有机质的去除效果,所以建议回流开

表3 回流剩余污泥后对污水中重金属含量和 COD_{CI} 的影响 11

Tab. 3 Effect of returning waste activated sludge on heavy metal content and COD G in sewage

回流 $\rho(Cu^{2+})/(mg^{\circ}L^{-1})$		$\rho(\mathrm{Zn}^{2+})/(\mathrm{mg}^{\circ}\mathrm{L}^{-1})$		$\rho({\rm Ni}^{2^+})/({\rm mg}^{\circ}{\rm L}^{-1})$			$COD_{Cr}/(\mathrm{mg}^{\circ}\mathrm{L}^{-1})$					
时间	原污水	进水	出水	原污水	进水	出水	原污水	进水	出水	原污水	进水	出水
return	sew—	infl—	efflu—	sew—	infl—	efflu—	sew—	infl—	efflu—	sew—	infl—	efflu—
time/ h	age	uent	ent	age	uent	ent	age	uent	ent	age	u ent	ent
0	0. 150		0. 048	0.479		0. 295	0. 144		0.117	169		72
8	0. 186	0.117	0.048	0.478	0.350	0.226	0. 149	0.138	0.109	171	158	79
12	0. 138	0.094	0.042	0.478	0.345	0. 215	0. 148	0.125	0.103	178	161	79
24	0. 124	0.076	0.028	0.468	0.330	0.216	0. 138	0.135	0.099	165	145	72
32	0. 138	0.076	0.028	0.467	0.332	0.210	0. 140	0.129	0.095	165	145	66
36	0. 172	0.11	0.034	0.502	0.303	0.216	0. 143	0.131	0.090	165	138	66
48			0.034			0.207			0.084			69
平均去	除率	20	772)		21	55 ²⁾		0	222)		12	57 ²⁾
removal	rate/ $\frac{0}{0}$	36	//		31	33		0	33		12	31
0	0. 160		0.046	0.524		0.306	0. 151		0.114	180		69
8	0. 163	0.070	0. 032	0.524	0.360	0.219	0. 157	0.135	0.094	178	138	57
12	0. 156	0.062	0.028	0.535	0.350	0. 224	0. 147	0.125	0.099	171	135	50
24	0. 145	0.068	0.023	0.520	0.332	0.198	0. 137	0.114	0.080	160	126	47
32	0. 152	0.056	0.022	0.545	0.318	0.186	0. 168	0.125	0.086	178	141	47
36	0. 154	0.058	0.015	0.530	0.302	0.180	0. 147	0.103	0.093	165	125	40
48		0.064	0.018		0.286	0. 181		0.120	0.078		124	43
平均去	除率	50	o5 ²⁾		20	622)		20	40 ²⁾		24	73 ²⁾
removal	$ate \frac{0}{0}$	39	83		39	03		20	40		<i>2</i> 4	13
	时间 return time/h 0 8 12 24 32 36 48 平均去 removal 0 8 12 24 32 36 48 平均去 32 36 48 平均去	时间 原污水 return sew— time/ h age 0 0. 150 8 0. 186 12 0. 138 24 0. 124 32 0. 138 36 0. 172 48 平均去除率 removal rate/ % 0 0. 160 8 0. 163 12 0. 156 24 0. 145 32 0. 152 36 0. 154	时间 原污水 进水 return sew— infl—time/h age uent 0 0.150 8 0.186 0.117 12 0.138 0.094 24 0.124 0.076 32 0.138 0.076 36 0.172 0.11 48 平均去除率 removal rate/ % 0 0.160 8 0.163 0.070 12 0.156 0.062 24 0.145 0.068 32 0.152 0.056 36 0.154 0.058 48 0.064 平均去除率 59	时间 原污水 进水 出水 return sew— infl— efflu— 0 0. 150 0. 048 8 0. 186 0. 117 0. 048 12 0. 138 0. 094 0. 042 24 0. 124 0. 076 0. 028 32 0. 138 0. 076 0. 028 36 0. 172 0. 11 0. 034 48 0. 034 0. 034 平均去除率 38 77²) 0 0. 160 0. 046 8 0. 163 0. 070 0. 032 12 0. 156 0. 062 0. 028 24 0. 145 0. 068 0. 023 32 0. 152 0. 056 0. 022 36 0. 154 0. 058 0. 015 48 0. 064 0. 018 平均去除率 59 85²)	时间 原污水 进水 出水 原污水 return sew— infl— efflu— sew— time/ h age uent ent age 0 0.150 0.048 0.479 8 0.186 0.117 0.048 0.478 12 0.138 0.094 0.042 0.478 24 0.124 0.076 0.028 0.468 32 0.138 0.076 0.028 0.467 36 0.172 0.11 0.034 0.502 48 0.034 平均去除率 removal rate/ % 0 0.160 0.046 0.524 12 0.156 0.062 0.028 0.535 24 0.145 0.068 0.023 0.520 32 0.152 0.056 0.022 0.545 36 0.154 0.058 0.015 0.530 48 0.064 0.018 平均去除率	时间 原污水 进水 出水 原汚水 进水 return sew infl— efflu— sew infl— ime/ h age uent ent age uent 0 0.150 0.048 0.479 8 0.186 0.117 0.048 0.478 0.350 12 0.138 0.094 0.042 0.478 0.345 24 0.124 0.076 0.028 0.468 0.330 32 0.138 0.076 0.028 0.467 0.332 36 0.172 0.11 0.034 0.502 0.303 48 0.034 平均去除率 removal rate/ % 38 77²² 31 0 0.160 0.046 0.524 8 0.163 0.070 0.032 0.524 0.360 12 0.156 0.062 0.028 0.535 0.350 24 0.145 0.068 0.023 0.520 0.332 32 0.152 0.056 0.022 0.545 0.318 36 0.154 0.058 0.015 0.530 0.302 48 0.064 0.018 0.286 平均去除率	时间 原污水 进水 出水 原污水 进水 出水 return sew— infl— efflu— sew— infl— efflu— 0 0. 150 0. 048 0. 479 0. 295 8 0. 186 0. 117 0. 048 0. 478 0. 350 0. 226 12 0. 138 0. 094 0. 042 0. 478 0. 345 0. 215 24 0. 124 0. 076 0. 028 0. 468 0. 330 0. 216 32 0. 138 0. 076 0. 028 0. 467 0. 332 0. 210 36 0. 172 0. 11 0. 034 0. 502 0. 303 0. 216 48 0. 034 0. 034 0. 207 平均去除率 38 77²) 31 55²) 0 0. 160 0. 046 0. 524 0. 360 0. 219 12 0. 160 0. 062 0. 028 0. 535 0. 350 0. 224 24 0. 145 0. 068	时间 原污水 进水 出水 原污水 进水 出水 原污水 return sew— infl— efflu— sew— infl— efflu— sew— time/ h age uent ent age uent ent age 0 0. 150 0. 048 0. 479 0. 295 0. 144 8 0. 186 0. 117 0. 048 0. 478 0. 350 0. 226 0. 149 12 0. 138 0. 094 0. 042 0. 478 0. 345 0. 215 0. 148 24 0. 124 0. 076 0. 028 0. 468 0. 330 0. 216 0. 138 32 0. 138 0. 076 0. 028 0. 467 0. 332 0. 210 0. 140 36 0. 172 0. 11 0. 034 0. 502 0. 303 0. 216 0. 143 48 0. 160 0. 046 0. 524 0. 306 0. 219 0. 157 12 0. 156 0. 062 0.	財间 原汚水 进水 出水 原汚水 进水 原汚水 世水 東水 日本 日本 日本 日本 日本 日本 日本 日	时间 原污水 进水 出水 原污水 进水 出水 原污水 进水 原污水 进水 原污水 进水 原污水 进水 出水 原污水 进水 出水 原污水 进水 出水 田水 原污水 进水 出水 田水 田水 田水 出水 出水 田水 田水 出水 日本 1 1	財间 原污水 进水 出水 原污水 进水 出水 原污水 进水 原污水 进水 原污水 連水 原污水 連水 原污水 原污水 連水 原污水 原形 原污水 原形 原行水 原形 原行水 日本 自用 の 0 0.150 0.048 0.479 0.295 0.144 0.117 0.69 171 169 0.226 0.148 0.125 0.103 178 171 171 169 0.226 0.216 0.148 0.125 0.103 178	財间 原污水 进水 出水 原污水 进水 出水 原污水 进水 出水 原污水 进水 地水 原污水 进水 山水 企作 <

1) φ 为回流污泥与本身剩余污泥的体积分数;"进水"为暴气池进水;"出水"为二沉池出水; 2): 不计 t=0的值在内

始时的投配比为 1/4(每升污水 0.030g 干泥). 随着回流不断进行, 暴气池进水即初沉池出水中重金属浓度会有所降低, 由这些污水所产生的剩余活性污泥中重金属含量也会逐步降低, 当这一部分污泥回流至初沉池时, 会表现出更高的吸附效果.

3 讨论与结论

金属的静态试验已先完成^{5,6}.本文结果显示,对于不同的投配比,污泥对重金属的吸附率随投配比的增加而提高,这与静态试验的结果是一致的;另一方面,3种离子通过初沉池的去除率都未能达到静态试验时的结果.出现动态小试中效率有所下降的原因可能在于静态试验污水中重金属的初始浓度较高,并且静态吸附时的振荡使污水与污泥的接触充分,而在动态小试时水是非常小型湿油及比较浅流度

21在动态小试之前, 有关 WAS 吸附降低污水中重, 而在动态小试时水量非常少, 初沉池又比较浅造成

水力混合的效果相对较差,有些污泥还没来得及与污水接触,就已沉降至池底.在实际运行中,因为污水流量的增加,有可能在一定程度上改善吸附效果的.同时,随着回流时间的延长,暴气池进水和二沉池出水中的重金属浓度逐渐降低,因而污水处理产生的污泥中重金属的浓度也会相应地逐渐降低,并表现出更高的吸附性能.本试验的结果表明:部分WAS 回流到初沉池有效地去除了暴气池进水中部分重金属的浓度,从而可以降低二沉池污泥中重金属的浓度.这个方法有助于解决有些污水厂由于重金属浓度过高对活性污泥系统的破坏问题.相对于其他去除重金属的方法如化学淋洗、微生物淋溶,离子交换等,此法不需要使用化学试剂,又可实现废物资源化,并节省投资和运行成本.因此,在进一步的中试之后值得推广应用.

参考文献:

[1] 高 骏(译). 关于净水污泥作为废水处理剂的有效利

- 用研究[]]. 环境保护科学, 1990, 16(3): 74-81.
- [2] BEYENAL N Y, OZBELGE T A, OZBELGE H O. Combined effects of Cu²⁺ and Zn²⁺ on activated sludge process[J]. Water Resource, 1997, 31(4):699—704.
- [3] BUX F, KASAN H C. Assessment of wastewater treatment sludges as metal biosorbents[J]. Resource and Environment Biotechnology, 1996 1: 163—177.
- [4] VECCHIL A, FINOLI G. DI S D, et al. Heavy metal biosorption by bacterial cells [J]. J Anal Chem. 1998, 361: 338—342.
- [5] 蒋成爱,吴启堂,吴顺辉,等. 用剩余活性污泥吸附 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的初步研究 J. 华南农业大学学报,1999,20(3): 94—98.
- [6] 吴启堂,蒋成爱,林 毅,等.利用剩余活性污泥的生物吸附降低城市污水污泥重金属含量[J].环境科学学报,2000,20(5);651—653.
- [7] 章非娟. 水污染控制工程实验[M]. 北京: 高等教育出版社. 1996. 131—144.

Dynamic Investigation on Biosorption of Heavy Metal by Waste Sludge

JIANG Cheng-ai¹, WU Qi-tang¹, LIN Yi², WU Shun-hui¹
(1 College of Resources and Environment, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China;
2 Waste Water Monitoring Station of Guangzhou City, Guangzhou 510160, China)

Abstract: Self-designed completely mixed aeration activated sludge system processing simulated wastewater was run continuously with and without returning sludge to primary clarifier. Under the experimental conditions, the returned sludge at the sludge; wastewater ratio of 0.030g/L removed 59%, 39% and 20% of Cu, Zn and Ni respectively in the primary clarifier. The total removal of Cu, Zn and Ni were respectively 85%, 63% and 40% when returning activated sludge to primary clarifier, and those for no return were 62%, 46% and 29%. The returning process improved also the removal of *COD*_{Cr} from the system. These results indicated that it would be effective and feasible that part of WAS be returned to the primary clarifier for absorbing and reducing metal concentration in sewage.

Key words: heavy metals removal; waste activated sludge; returning to primary clarifier; laboratory scale investigation
【责任编辑 周志红】