

# 用剩余活性污泥吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的初步研究\*

蒋成爱<sup>1</sup> 吴启堂<sup>1</sup> 吴顺辉<sup>1</sup> 林毅<sup>2</sup>

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

**摘要** 城市污水厂在净化污水的同时, 产生了大量的含高浓度重金属离子( $\text{M}^{n+}$ )等有毒物的剩余活性污泥(WAS), 如何有效地处置利用它已引起社会的广泛关注, 将部分 WAS 作吸附剂回流至初沉池来降低污水及污泥中  $\text{M}^{n+}$  含量, 是一个非常好的创新设想. 该研究旨在作有关 WAS 的静态实验, 发现其吸附规律和几个主要因子(pH, 吸附时间, 投配比等)的最佳值. 结果表明活性污泥对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  有很好的吸附效果.

**关键词** 剩余活性污泥; 吸附;  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ ; 吸附率; 影响因素

**中图分类号** X 703

目前, 城市污水厂普遍采用活性污泥法的工艺流程(见图 1, 以广州市大坦沙污水处理厂为例), 每天都要产生几十吨至上百吨的污泥. 这些污泥因含高浓度的重金属和其他有毒物而限制了它的应用. 存于集泥井的活性污泥是一个含有大量活性基团(如  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ )等的絮凝体, 有很好的吸附性能, 已为国外大量的报道所证实(Bux, 1996). 它通常要回流一部分至好氧池中, 这是活性污泥工序的特征. 若能将它部分回流至初沉池中来吸附去除污水中的  $\text{M}^{n+}$ , 一方面使污泥农用的安全性大大提高, 另一方面也拓宽了污泥的综合利用范围——作为一种廉价而有效的生物絮凝剂. 本文旨在对 WAS 作一些有关  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的静态吸附研究, 为这一设想的应用作初步的基础理论探讨.

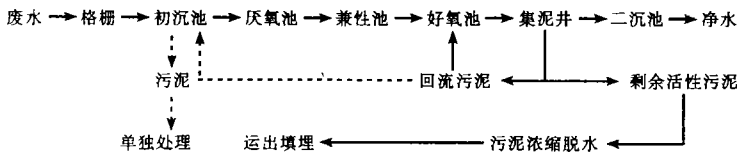


图 1 活性污泥法的工艺流程

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

供试的 WAS 取自广州市大坦沙污水厂的集泥井, 取回后立即以 7 000 r/min 高转速离心 15 min. 倾出清液, 将泥冷藏. 污泥的有关性质见表 1.  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  母液由 A. R. 级的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  用去离子水—蒸馏水配制而得.

1998-10-28 收稿 蒋成爱, 女, 27 岁, 助教, 硕士

\* 华南农业大学校长基金资助项目

表1 污泥的有关性质<sup>1)</sup>

pH	$w(\text{H}_2\text{O})$ /%	$w(\text{Cu}^{2+})$ /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$w(\text{Zn}^{2+})$ /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$w(\text{TOM})$ /( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$w(\text{T-P})$ /( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$w(\text{T-N})$ /( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
6.8	86	1 830	2 290	510	15.2	38.2

1) 以上结果按“土壤农化分析”(南京农业大学,1986)的方法测得

## 1.2 实验方法

所有要用的玻璃器皿及塑料容器均用稀酸浸泡数日,冲洗干净后再用去离子水和重蒸蒸馏水润洗。

1.2.1 吸附实验 300 mL 相同的塑料瓶加入所需污泥及相同量的  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Zn}^{2+}$  母液,加重蒸蒸馏水,调好 pH 至选定值,定容至 100 mL,于往复式振荡器振荡(240 次/min)至选定时间后过滤,测定清液中所剩的  $\text{M}^{2+}$  浓度,实验重复 2 次。

1.2.2 条件因子实验 在常温下,先假定其它条件因子不变而改变其中的一个条件因子,然后选定该因子的值,再依次类推选定其它所有因子的最佳值。

1.2.3 pH 的测定 日本产的 pH81—J 型酸度计。

1.2.4  $\text{M}^{2+}$  的测定 火焰或石墨炉原子吸收光谱。

## 2 结果与分析

### 2.1 两种离子的吸附曲线

将 pH 固定为 5.0,100 mL  $\text{M}^{2+}$  溶液中加入 2.00 g 离心后的污泥, $\text{M}^{2+}$  的初始浓度(质量浓度)系列为 30、60、90、120 和 150 mg/L,所得结果及有关计算和回归分析见表 2,吸附曲线及吸附率见图 2 和图 3。

表2  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  2 种离子的吸附回归方程<sup>1)</sup>

	$\text{Cu}^{2+}$					$\text{Zn}^{2+}$				
	$\rho_0$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho_{\text{平}}$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	吸附率/%	吸附量 $\Gamma$ /( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	L 吸附曲线	$\rho_0$	$\rho_{\text{平}}$	吸附率/%	吸附量 $\Gamma$ /( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	L 吸附曲线
	30	6.5	89	19.07	$\rho_{\text{平}}/\Gamma = 0.118 + 0.034 \rho_{\text{平}}$	30	9.6	84	18.00	$\rho_{\text{平}}/\Gamma = 0.460 + 0.023 \rho_{\text{平}}$
	60	25.2	72	23.14	$r = 0.997$	60	18.9	79	25.39	$r = 0.977$
	90	46.8	61	26.14	$r = 0.994$	90	38.4	68	29.14	$r = 0.977$
	120	70.5	53	28.39	$r = 0.994$	120	55.5	63	33.75	$r = 0.977$
	150					150				
F 吸附曲线	$\text{Log}\Gamma = 1.081 + 0.204 \text{Log}\rho_{\text{平}}$					$\text{Log}\Gamma = 0.7587649 + 0.460289 \text{Log}\rho_{\text{平}}$				
	$\Gamma = 10.22 \times \rho_{\text{平}}^{1.025}$					$\Gamma = 5.74 \times \rho_{\text{平}}^{1.046}$				

1)  $\rho_{\text{平}}$ : 过滤后清液中的  $\text{M}^{2+}$  浓度即平衡浓度,  $\rho_0$  为初始浓度, L: Langmuir, F: Freundlich.  $\Gamma = (\rho_0 - \rho_{\text{平}}) \times 100 \text{ mL} / (2.00 \times 0.14 \times 1000)$

因  $r$  的临界值:  $r_{0.05,3} = 0.878$ ,  $r_{0.01,3} = 0.959$ , 而 4 个方程的  $r > 0.959$ , 所以它们都极显著相关, 也即 WAS 对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附遵循 Freundlich 和 Langmuir 曲线方程, 随着初始浓度的增加, 吸附率逐渐下降, 但吸附量( $\Gamma$ )却不断有所增加, 两者的变幅渐减。

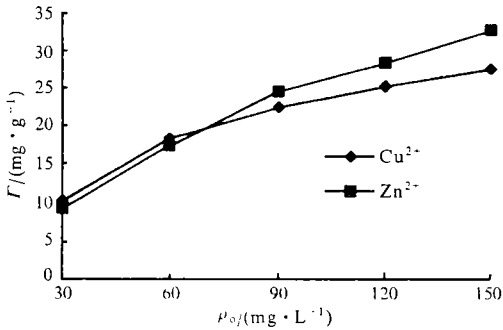


图2 两种金属离子的吸附曲线

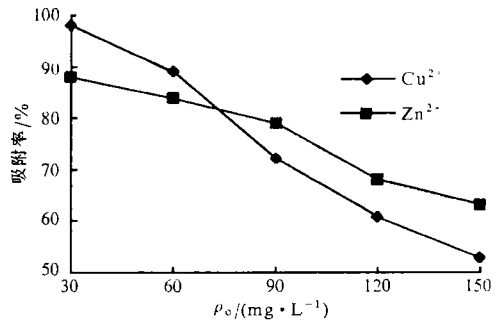


图3 两种金属离子的吸附率

2.2 影响吸附率的条件因子选择实验

2.2.1 pH条件的实验 同2.1中的浓度系列和污泥量,在常温下作不同pH(4.0、5.0、6.0、7.0和8.0)的吸附实验,计算吸附率,得到的结果见表3.

表3 不同pH下两种离子吸附率(%)的比较

pH	$\rho_0(\text{Cu}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					$\rho_0(\text{Zn}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				
	30	60	90	120	150	30	60	90	120	150
4.0	98	87	64	55	50	88	76	69	64	59
5.0	98	90	72	61	53	88	84	79	68	63
6.0	98	90	76	67	60	89	80	70	65	61
7.0	98	97	85	80	68	90	81	73	70	65
8.0	98	92	81	69	62	92	87	75	66	62

结果表明,污泥对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附要普遍好于  $\text{Zn}^{2+}$ ; WAS对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附率随pH的升高都有所增加,以90 mg/L为转折点:高于此浓度时,吸附率的变幅较大;低于此浓度时,吸附率的变幅较少,且  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的差异较大. 当pH=7.0时有相对较好的吸附率,可作为选定的pH操作值. 在pH=5.0,且初始浓度较高时,  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附率要好于  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附,这与大多数情况不同.

2.2.2 吸附时间的影响(pH=7.0) 以较低的浓度系列  $\rho_{0\text{max}} = 30 \text{ mg/L}$ ,在100 mL溶液中加入1.00 g的污泥在pH=7.00的常温条件下分别振荡1、2和3 h;过滤;测定清液中的  $\text{M}^{2+}$  的浓度,并计算吸附率,得到如表4所示的结果.

表4 吸附时间对2种离子吸附率(%)的影响(pH=7.0)

t/h	$\rho_0(\text{Cu}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					$\rho_0(\text{Zn}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				
	5	10	15	20	30	5	15	20	30	150
1	96	96	95	86	75	84	75	63	55	43
2	98	98	96	94	91	89	85	81	72	60
3	99	98	97	97	95	90	86	80	78	70

由表4可知,随着吸附时间的延长,吸附率增加缓慢,尤其是对  $\text{Cu}^{2+}$ . 1 h后  $\rho_0(\text{Cu}^{2+}) < 30 \text{ mg/L}$  和  $\rho_0(\text{Zn}^{2+}) < 10 \text{ mg/L}$  可得不少于75%的吸附率.

$\rho_0(\text{Cu}^{2+}) = 5 \text{ mg/L}$  和  $\rho_0(\text{Zn}^{2+}) = 5 \text{ mg/L}$  二者的混合液的吸附动力学实验, 设置 10、30、60、120 和 180 min 止振荡后立即过滤; 测定清液中  $\text{M}^{2+}$  的浓度, 结果见图 4. 图 4 表明 1 h 后  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附率增加很少, 根据 GB8978 - 887, 最高允许  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  排放浓度不大于 5.0 mg/L. (国家污水 3 级排放标准). 故吸附时间选定为 1 h.

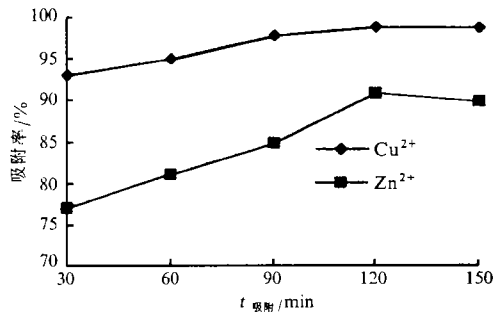


图 4 吸附动力学曲线

### 2.3 投配比实验

2.3.1 自配溶液的投配比实验 在以上选定的 pH 和吸附时间下, 做  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  2 个不同初始浓度 0.3 mg/L (代表污水厂污水) 和 10 mg/L (代表工业废水) 的投配比实验; 100 mL 总溶液中投加不同的污泥量, 计算所得到的吸附率, 如表 5 所示.

表 5 投比对吸附率的影响 (pH=7.0 t=1 h)

项目	$\rho_0(\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}) = 0.3 \text{ mg/L}$					$\rho_0(\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}) = 10.0 \text{ mg/L}$					
	加泥量/g	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$\text{Cu}^{2+}$ 的吸附率/%		93	96	100	100	100	85	91	93	94	96
$\text{Zn}^{2+}$ 的吸附率/%		80	88	85	79	71	50	58	76	80	82

在所选定的 2 个初始浓度下,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率都随着所加污泥量的增加而有所提高, 当投配比大于 4 g/L 时其吸附率提高很少; 而  $\text{Zn}^{2+}$  吸附率在低浓度时随着所加污泥量的增加而下降, 可能是污泥中的部分  $\text{Zn}^{2+}$  解吸出来.

2.3.2 原污水投配比的初步实验 (t=1 h) 原污水取自大坦沙污水厂, 在未调 pH 值 (pH=7.2) 的情况下, 振荡 1 h, 做投配比实验, 其吸附率见表 6.

表 6 原污水投配比的实验结果 (t=1 h V=100 mL)

	加泥量/g	0.00	0.10	0.20	0.40
		$\rho_{\text{平}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.124	0.054	0.023
$\text{Cu}^{2+}$	吸附率/%	0	56	81	83
$\text{Zn}^{2+}$	$\rho_{\text{平}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.491	0.285	0.142	0.127
	吸附率/%	0	42	71	74

在保证处理效果的前提下, 考虑初沉池应尽可能少产生污泥, 因这部分污泥含高浓度的重金属, 需做单独处理. 综合表 5 和表 6 的结果可以初步选定投配比为 2.0 g/L.

## 3 讨论

(1) 本实验选择  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  是因为大坦沙污水厂的污水和污泥中含量较高, 而他们的危害较大; 所得结果显示,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附曲线都遵循 Freundlich 和 Langmuir 曲线, 对于 Freundlich 曲线因吸附常数  $n$  分别为 0.25 和 0.46 属于 0.1 ~ 0.6 的易吸附范围 (樊邦棠, 1993), 因污水厂已运行很久, 污泥的吸附性能很好; 故用污泥来吸附重金属离子应该是可行的, 但具体吸附机理有待进一步的研究.

(2) 我们可以从实验结果选定几个重要条件因子的操作值: pH=7.0, t=1 h, 投配比 2.0 g/L. 从污水厂的实际情况来看, 污水和污泥的 pH 值近中性. 而将初沉池的污水停留时间

改为1 h,这对于污水厂的工艺改建操作,经有关工程技术人员验证也是可行的,但投配比也有待进一步降低。

(3)本实验所用污泥没有经过任何的淋洗等去除  $M^{n+}$  的处理,其本身已含有大量的  $M^{n+}$  (见表1),在试验的条件下,仍然对铜锌离子表现了较强的吸附率。可以预见,随着集泥井的污泥不断回流至初沉池,将使初沉池流出的污水的  $M^{2+}$  降低,从而也就降低了下一轮回流的污泥的  $M^{2+}$  的含量,使其有更强的吸附效果,如此循环数次后,可使最终排出的污泥达到安全标准范围之内,且投配比也可降至更低,但有待进一步的全流程动态小试和中试。

(4)根据本实验的吸附结果,我们可开发剩余活性污泥的另一用途,即将 WAS 作吸附剂用于一些高浓度  $M^{n+}$  的工业废水(如电镀废水等)的厂内处理。

### 参 考 文 献

- 许晓路,申秀英,蒋锦青. 1991. 活性污泥对水中重金属的去除机制. 环境污染与防治, 13(3):29~32  
 南京农业大学主编. 1986. 土壤农化分析. 北京:农业出版社, 29~82, 180~185  
 樊邦棠. 1993. 环境化学. 杭州:浙江大学出版社,143~159.  
 Bux F, Kasan H C. 1996. Assessment of wastewater treatment sludge as metal biosorbents. Resource & Environment Biotechnology, 1:163~177.  
 Kasan H C. 1993. The role of waste activated sludge and bacteria in metal - Ion removal from solution. General Review in Environmental Science and Technology, 23(1):79~117.  
 Rudd T, Sterritt R M, Lester J N. 1984. Formation and conditional stability constants of complexes formed between heavy metals and bacterial extracellular polyers. Water Res, 18(3):379~384  
 Thomas W H L, Wu Q T. 1997. Biosorption of heavy metals by activated sludges. In: Qian Y, Chen H Q, eds. Advances in Environmental Engineering. Guangzhou: South China Univ. Techol. Press, 240~243

## Study on Adsorption of $Cu^{2+}$ and $Zn^{2+}$ with Waste Activated Sludges

Jiang Cheng'ai<sup>1</sup> Wu Qitang<sup>1</sup> Wu Shunhui<sup>1</sup> Lin Yi<sup>2</sup>

(1 College of Natural Resources and Environment, South China Agric. Univ.,  
 Guangzhou, 510642; 2 City Drain Monitoring Station of Guangzhou)

**Abstract** Municipal sewage treatment plant produces a lot of waste activated sludge(WAS) containing high concentrations of metal-ion and other harmful material when it cleans sewage. How to dispose and utilize sludge has attracted wide concern. A valuable innovative suggestion is that some WAS be used as absorbent and returned to the primary clarifier to decrease the content of metal-ion in the sewage and sludge. This study aimed at doing some absorption experiment in the laboratory in order to elucidate adsorption patterns and the optimal values of factors involved. The result indicated that WAS exhibited potential for  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  adsorption.

**Key words** waste activated sludge;  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ ; adsorption ratio; factor

【责任编辑 李玲】