第 23 卷第 4 期
2003 年 7 月

环 境 科 学 学 报
ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE

Vol. 23, No. 4
Jul., 2003

文章编号:0253-2468(2003)04-0546-03　　中图分类号:X701　　文献标识码:A

活性污泥对四种非极性有机物的吸附

俞汉青[1],郑煜铭[1],顾国维[2],李咏梅[2]　(1. 中国科学技术大学化学系环境工程实验室,合肥 230026; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海　200092)

摘要:以苯酚、氯仿、氯苯和萘作为目标有机物,进行了活性污泥吸附非极性有机物的试验研究,根据活性污泥对非极性有机物的吸附由表面吸附和分配两个部分组成的假说,建立了相应的数学模型 $q = k_1 C_e^{1/n} + k_2 C_e$,试验结果与模型比较吻合.

关键词:活性污泥,吸附,非极性有机物,模型

Sorption of four non-poplar organic compounds by activated sludge

YU Hanqing[1], ZHENG Yuming[1], GU Guowei[2], LI Yongmei[2]　(1. Laboratory of Environmental Engineering, Department of Chemistry, University of Science & Technology of China, Hefei　230026; 2. State key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai　200092)

Abstract: An investigation was conducted to study the sorption of non-polar organic compounds by activated sludge using phenol, chloroform, chlorobenzene and naphthalene as target organics. Based on the hypothesis that the sorption of non-polar organic compounds by activated sludge is consisted of surface adsorption and partition, a model, $q = k_1 C_e^{1/n} + k_2 C_e$, was established. This model was found to be adequate for describing the sorption of the four non-polar organic compounds by activated sludge.

Keywords: activated sludge; sorption; non-polar organic compounds; model

废水中的有毒有机物在进入生物处理装置以后,可能出现不同的归宿[1]:被微生物分解代谢;通过曝气作用挥发进入大气;被活性污泥所吸附;随出水流出. 在一些工业废水,尤其是化工废水的生化处理装置中,活性污泥中往往积累了较高浓度的有毒物质[2],其中一部分毒物随剩余污泥排出而造成二次污染[3-5]. 所以,活性污泥对有机毒物的吸附不仅影响毒物的降解,而且对后续的污泥处理产生重要的影响[1]. 本文报道活性污泥吸附非极性有机毒物的试验结果,建立相应的数学模型,并用试验数据进行验证.

1　活性污泥吸附非极性有机物的机理分析

活性污泥具有较大的比表面积,是一种有多孔结构和胞外聚合物的絮体[5]. 因此,它对有机物有很好的表面吸附能力. 一些研究结果表明,活性污泥内部累积了数倍甚至数十倍于进水浓度的非极性有机物[1,5]. 另外,活性污泥对非极性有机物的吸附远远高于根据表面吸附公式计算的理论值[5,6]. 因此,如果活性污泥对非极性有机物仅仅存在表面吸附作用,则无法解释上述现象[1,4].

由 Chiou 等提出的非极性有机物分配理论认为[6]:非极性有机物可以通过溶解作用分配到土壤有机质、水生生物脂肪以及植物的有机质中去,经过一定的时间达到分配平衡. 因此,活性污泥对非极性有机物的吸附不仅存在着表面吸附作用,而且也可能包含了污泥中的有机相(尤其是脂类)对有机物的分配作用. 活性污泥吸附非极性有机物的可能机理为:在有机物与活性污泥接触以后,污泥中细菌巨大的表面积使部分有机物迅速被吸附在细胞表面;细胞膜中的脂类则将其中部分有机物"溶解"进入细胞内部,从而使细胞表面腾出了吸附位,使更多的有机物又被吸附在细胞表面,脂类再次溶解这些有机物.

收稿日期:2002-05-13;**修订日期**:2002-07-26
基金项目:中国科学院"引进国外杰出人才计划"资助项目
作者简介:俞汉青(1966—),男,教授(博士)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2　试验方法

在活性污泥的吸附试验中,为保证试验结果的准确性和有效性,必须排除生物降解的干扰.在本试验中,我们采取降低 pH 值的方法使微生物失活,而又不破坏活性污泥的表面和内部结构.

从处理城市污水的序批式活性污泥法反应器中取出活性污泥,经沉淀、蒸馏水 3 次洗涤和离心分离后,用浓盐酸将其 pH 值调至 2.0,存放 6 h 使之失活;每个烧瓶中的活性污泥浓度为 0.5 g/L,选择苯酚、氯仿、氯苯和萘这 4 种废水中常见的非极性有机物作为被吸附的目标有机物,将不同浓度的有机物分别加入装有污泥的 250 mL 具塞磨口烧瓶;瓶中不留气泡以避免有机物的挥发,烧瓶放入恒温 25 ℃的摇床中,摇床转速为 100 r/min;吸附平衡时间为 6 h,吸附 6 h 后取混合液沉淀,上清液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液用气相色谱法(上海分析仪器厂 GC112 型,氢火焰检测器),测定有机物的浓度,作为平衡浓度.

3　试验结果和讨论

表 1 列举了本试验中 0.075 g 活性污泥在 25 ℃、吸附平衡时间为 6 h 的条件下分别吸附苯酚、氯仿、氯苯和萘的试验结果.依据上述有关活性污泥吸附非极性有机物的机理分析,可以推导活性污泥吸附非极性有机物的数学模型.

表面吸附可以用 Langmuir 公式和 Freudlich 公式来描述,但后者被发现更适宜于描述沉积物对有机物的表面吸附[6,7],即:

$$q_1 = k_1 C_e^{1/n} \tag{1}$$

其中 q_1 为表面吸附量,k_1 和 n 为吸附常数,C_e 为有机物吸附平衡浓度.

根据分配理论,有机相对有机物的分配量与有机物浓度成正比.如以 q_2 表示活性污泥对有机物的分配量,k_2 为分配系数,则

$$q_2 = k_2 C_e \tag{2}$$

当达到吸附平衡时,单位重量污泥对有机物的吸附总量 q 为

$$q = q_1 + q_2 = k_1 C_e^{1/n} + k_2 C_e \tag{3}$$

显然 $q = X/M = (C_0 - C_e)/M$,C_0 为有机物起始浓度(mg/L),M 为干污泥的重量(g/L),则式(3)变为

$$(C_0 - C_e)/M = k_1 C_e^{1/n} + k_2 C_e \tag{4}$$

上式即为活性污泥吸附非极性有机物的数学模型.这是一个 3 参数(k_1、k_2 和 n)的方程式.

表 1　活性污泥吸附苯酚、氯仿、氯苯和萘的试验结果

Table 1　Experimental results of sorption of phenol, chloroform, chlorobenzene and naphthalene by activated sludge

mg/L

苯酚浓度		氯仿浓度		氯苯浓度		萘浓度	
起始	平衡	起始	平衡	起始	平衡	起始	平衡
1.0	0.8	1.0	0.9	1.0	0.8	1.0	0.7
3.0	2.3	3.0	2.6	3.0	2.4	3.0	2.0
5.0	3.8	5.0	4.5	5.0	4.1	5.0	3.5
10.0	7.2	10.0	8.9	10.0	8.2	10.0	7.0
15.0	10.3	15.0	13.5	15.0	12.2	15.0	10.0
20.0	13.5	20.0	18.0	20.0	16.3	20.0	14.0
30.0	20.1	30.0	26.3	30.0	24.7	30.0	21.1

对表 1 中的数据分别进行最小二乘法拟合,得到活性污泥吸附这 4 种有机物的特征参数.表 2 中的 r 为相关系数,可以看出,4 组试验的相关系数很高,这说明试验结果与数学模型比较吻合.

表 2　四种有机物的特征吸附参数

Table 2　Sorption parameters of four organic compounds

	k_1	k_2	$1/n$	r
苯酚	0.42	0.08	1.26	0.978
氯仿	0.10	0.12	1.07	0.980
氯苯	0.08	0.37	0.93	0.975
萘	0.01	0.84	0.86	0.986

对表 1 中的数据用 Freudlich 方程和分配方程分别进行最小二乘法拟合,得到表 3 中的模拟结果.对表 2 和表 3 中的 r 进行比较,可以看出,4 种有机物的试验结果与复合数学模型更为吻合,这说明复合数学模型更好地表征了活性污泥对上述 4 种非极性有机物的吸附.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 Freudlich 方程和分配方程的模拟结果

Table 3 Simulation results of Freudlich equation and partition equation

	Freudlich 方程	r	分配方程	r
苯酚	$q = 3.37\ C_e^{1.23}$	0.902	$q = 6.03\ C_e$	0.768
氯仿	$q = 1.61\ C_e^{1.00}$	0.834	$q = 2.23\ C_e$	0.828
氯苯	$q = 3.30\ C_e^{0.96}$	0.847	$q = 3.54\ C_e$	0.773
萘	$q = 6.04\ C_e^{0.99}$	0.831	$q = 5.95\ C_e$	0.815

表 4 平衡浓度为 1 mg/L 时的有关吸附数据

Table 4 Sorption data at 1 mg/L of equilibrium concentration of organic compounds

	q_1	q_2	q	q_1/q	q_2/q	K_{ow}
苯酚	0.42	0.08	0.50	0.84	0.16	30
氯仿	0.10	0.12	0.22	0.45	0.55	93
氯苯	0.08	0.37	0.45	0.18	0.82	690
萘	0.01	0.84	0.85	0.01	0.99	1950

再用式 (4) 计算当有机物平衡浓度为 1 mg/L 时的 q_1 和 q_2 值,结果列于表 4 中. 该表也列出了 4 种有机物的辛醇/水分配系数 K_{ow}.

从表 4 中可以看出,不同的有机物被活性污泥吸附时,分配和表面吸附所占的比例是不同的,且有机物的 K_{ow} 值越大,分配在吸附中的所占的份额越大,而 K_{ow} 值越大,疏水性和脂溶性就越强. 所以,上述试验结果为前述有关活性污泥吸附非极性有机物的机理提供了佐证.

表 3 还表明,当 K_{ow} 达到 1950 时,分配已成为活性污泥吸附有机物的主要形式,此时表面吸附作用已经可以忽略不计,故有机物吸附量与吸附平衡浓度几乎成正比关系.

4 结论

活性污泥对非极性有机物的吸附应由表面吸附和分配两个部分组成,据此假说建立了相应的数学模型 $q = k_1 C_e^{1/n} + k_2 C$,而利用活性污泥吸附苯酚、氯仿、氯苯和萘的静态试验结果与数学模型比较吻合. 不同的有机物被活性污泥吸附时,分配和表面吸附所占的比例是不同的,且有机物的 K_{ow} 值越大,分配在吸附中的所占的份额越大. 当 K_{ow} 达到 1950 时,分配已成为活性污泥吸附有机物的绝对的主要形式.

参考文献:

[1] Teszos M, Bell J P. A mechanistic study on the fate of malathion following interaction with microbial biomass[J]. Water Research, 1991, 25(9): 1039—1046

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

[3] Weissenfels W D, Klewer H J, Langhoff J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity[J]. Applied Microbiology Biotechnology, 1992, 36: 689—696

[4] Bolton H, Girvin D C. Effect of adsorption on the biodegradation of nitrilotriacetate by *Chelatobacter heintzii*[J]. Environmental Science Technology, 1996, 30: 2057—2065

[5] Keiding K, Nielsen P H. Desorption of organic macromolecules from activated sludge: effect of ionic composition[J]. Water Research, 1997, 31(7): 1665—1672

[6] Chiou C T, McGroddy S E, Kile D E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments[J]. Environmental Science Technology, 1998, 32(2): 264—269

[7] Chiou C T, Kile D E, Rutherford D W. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil its humic-acid and humin fractions: Potential sources of the sorption nonlinearity[J]. Environmental Seience Technology, 2000, 34(7): 1254—1258

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net