

文章编号:1674-2869(2008)04-0051-03

# 固定化生物累托石处理分散生活污水的研究(II)

## ——固定化生物累托石的吸附机理

孙家寿,张蕾,陈伟亚,王进,陈茂荣

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北武汉430074)

摘要:固定化生物累托石均能较好的用Langmuir公式和Freundlich公式来描述, chitosan改性累托石粉末的线性关系更好,累托石粉末的Langmuir表达式为: $q_e = \frac{0.0955C_e}{1+1.97C_e}$ , Freundlich表达式为: $q_e = 0.0316C_e^{0.62}$ ,

固定化生物累托石的Langmuir表达式为: $q_e = \frac{0.0297C_e}{1+11.29C_e}$ , Freundlich表达式为: $q_e = 0.00316C_e^{0.29}$ .

关键词:生物累托石;吸附;机理

中图分类号:X703 文献标识码:A

### 1 试验方法

根据文献[1]的研究结果,本文主要探讨所制备的固定化累托石的吸附机理。

色度吸附试验是取适量固定化生物累托石/改性累托石粉末置于200 mL红色水溶液中,在康氏振荡器上进行振荡吸附,每隔20 min测其吸光度;COD降解试验是取适量固定化生物累托石置于装有模拟生活废水的锥形瓶中,调节pH值,并充气,每隔一定时间测其COD.耗氧量测定试验是在广口瓶中注入模拟生活废水500 mL,并加入离心分离后的活性污泥1 g(固定化生物累托石16.6 g)充气10 min,投入搅拌子置于搅拌器上,同时在瓶中插入带橡皮塞的溶氧仪探头并塞紧瓶塞,调节搅拌速度使污泥成悬浮状态,随时记录溶氧仪上溶氧的读数。

### 2 固定化生物累托石吸附等温线

吸附是一个由迅速扩散和缓慢扩散两个阶段构成地双速率过程.对于累托石吸附剂而言,经大量试验研究确定,选择吸附平衡时间为4 h.由固定化累托石、壳聚糖改性累托石粉末和红色水溶液构成的固液两相系统,当吸附达到平衡时,红色水溶液的色度为液相平衡浓度 $C_e$ ,吸附剂的吸附量 $q_e$ 为固相浓度,与 $C_e$ 相对应,代表吸附剂在平衡浓度为 $C_e$ 时的吸附能力.温度不变,改变初始红色水溶液的浓度,进行静态吸附试验,可测得一组 $C_e$ 和 $q_e$ 数据,所绘曲线即吸附等温线(见图

1).图1温度为30℃,壳聚糖改性累托石粉末用量为9 g/L,固定化生物累托石用量100 g/L,吸附时间为4 h所得到的吸附等温线。

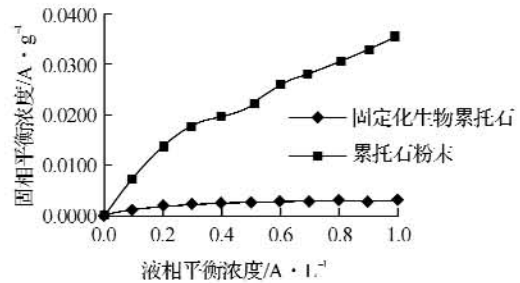


图1 吸附等温线

Fig.1 Isotherms of adsorption

处理中常用的吸附等温线公式有Langmuir<sup>[1]</sup>和Freundlich<sup>[2]</sup>公式. Langmuir公式假定吸附剂表面均一,吸附质之间无相互作用,吸附限于单层吸附,因而可以计算出吸附剂的最大吸附量——吸附容量;在实际中,吸附剂表面很不均匀,吸附大多为多层吸附,经验性的Freundlich公式常常与实际吸附过程吻合得更好.对于Langmuir公式:

$$q_e = \frac{bp_0C_e}{1+bC_e} \quad (1)$$

式(1)中, $q_e$ 为吸附剂的色度吸附量, A/g;  $C_e$ 为吸附平衡时红色水溶液的浓度, A/L;  $q_0$ 为吸附剂的色度吸附量 $q_e$ 的极限,即色度吸附容量, A/g;  $b$ 为常数, L/A;  $\Lambda$ 表示吸光度( $\Lambda = abc$ ,其中 $a$ 为吸光系数,单位 L/(g·cm),  $b$ 为液层厚度(通常为比色皿的厚度),单位 cm,  $c$ 为溶液质量浓度,单位 g/L. 为

收稿日期:2007-11-13

基金项目:湖北省科技厅国际重点合作项目(2005CA008)

作者简介:孙家寿(1946-),男,侗族,湖南通道人,教授,研究方向:环境材料的研制与应用.

简化表达,文中以 1A 表达 1 个单位的红色水溶液量).

对式(1)两边取倒数,得到: $\frac{1}{q_c} = \frac{1}{bp_0C_c} + \frac{1}{q_0}$ . 以  $\frac{1}{q_c}$  为纵坐标、 $\frac{1}{C_c}$  为横坐标,绘制  $\frac{1}{q_c} - \frac{1}{C_c}$  的关系曲线,如图 2 所示.

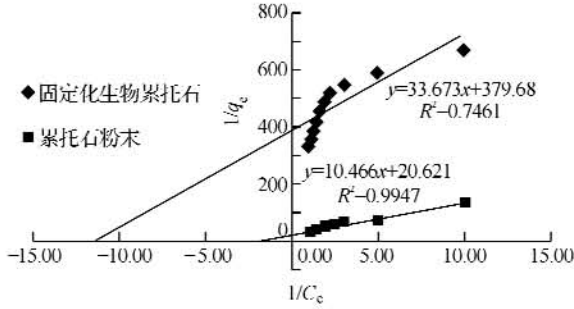


图 2 拟合的 Langmuir 等温吸附线

Fig. 2 The adsorption anastomosis of Langmuir formula

由图 2 可以看出,壳聚糖改性累托石粉末的  $\frac{1}{q_e} - \frac{1}{C_e}$  线性关系很好,拟合直线方程的截距的倒数就是累托石粉末的色度吸附容量  $q_0$ ,固定化生物累托石的  $\frac{1}{q_c} - \frac{1}{C_c}$  基本符合线性关系.故计算累托石粉末和固定化生物累托石的 Langmuir 公式结果如下:累托石粉末  $q_e = \frac{0.0955C_e}{1+1.97C_e}$  ( $\Lambda/g$ ) 其中  $q_0 = 0.0485$  ( $\Lambda/g$ ),固定化生物累托石  $q_e = \frac{0.0297C_e}{1+11.29C_e}$  ( $\Lambda/g$ ) 其中  $q_0 = 0.00263$  ( $\Lambda/g$ ).再用 Freundlich 公式对吸附等温线进行拟合:

$$q_c = K_f C_c^{1/n} \quad (2)$$

式(2)中,  $q_c$  为吸附剂的色度吸附量  $\Lambda/g$ ;  $C_c$  为吸附平衡时水中浓度  $\Lambda/L$ ,  $K_f$ 、 $n$  为经验常数.对两边取对数  $\log q_e = \frac{1}{n} C_e + \log K_f$ ,以  $\log q_e$  为纵坐标、 $\log C_e$  为横坐标作  $\log q_e - \log C_e$  的关系曲线,如图 3 所示.

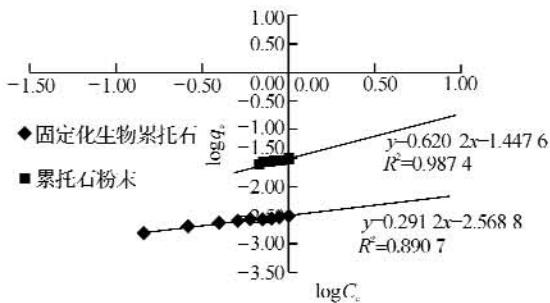


图 3 拟合的 Freundlich 等温吸附线

Fig. 3 The adsorption anastomosis of Freundlich formula

由图 3 的结果可知,累托石粉末的线性相关性好于固定化生物累托石,累托石粉末对色度的

吸附符合 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式,因此对色度的吸附表现为单分子层吸附.固定化生物累托石对色度的吸附比较符合 Freundlich 吸附等温式,但其线性相关性较差,可能与其本身含水而引起试验误差较大有关.

Freundlich 吸附等温式:壳聚糖改性累托石粉末为  $q_e = 0.0316C_e^{0.62}$  ( $\Lambda/g$ ),固定化生物累托石为  $q_e = 0.00316C_e^{0.29}$  ( $\Lambda/g$ ).

### 3 固定化生物累托石吸附速率

在红色水溶液(初始吸光度为 0.488 $\Lambda/L$ )中分别加入壳聚糖改性累托石粉末和固定化生物累托石,进行吸附动力学试验.静态试验结果如图 4 所示.从图 4 可见,壳聚糖改性累托石粉末在 30 min 内吸附很快,到 1 h 后吸附进展缓慢,到 2 h 可视为达到平衡.固定化生物累托石在 1 h 内吸附很快,到 2 h 后吸附进展十分缓慢,到 4 h 时可视为吸附达到平衡.因此,分别取吸附 2 h 和 4 h 的红墨水溶液色度作为两种吸附剂的吸附平衡浓度.

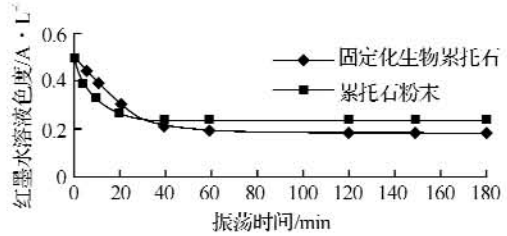


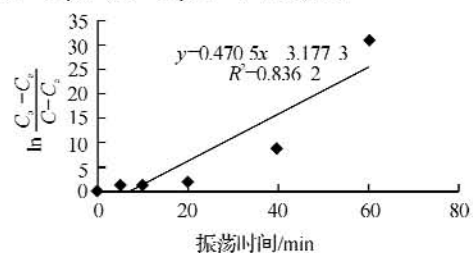
图 4 红色水溶液吸光度变化曲线

Fig. 4 The curve of absorbance of red ink solution

累托石吸附过程中,红色水溶液吸光度变化的速率可按一级反应来处理,得出:

$$\frac{d(C-C_e)}{dt} = ka(C-C_e) \quad (3)$$

式(3)中,  $C_e$  为液相平衡浓度  $\Lambda/L$ ,  $k$  为吸附速率常数,  $a$  为累托石比面积.  $ka$  代表在单位时间内,每克累托石所吸附的浓度,量纲为  $\text{时间}^{-1}$ ,称为总速率常数,式中用红色水溶液的有效色度  $(C-C_e)$  代替表观浓度  $C_0$ ,对上式积分后作  $\ln[(C_0-C_e)/(C-C_e)]$  对  $t$  的图,线性拟合后,直线斜率即  $ka$  值,图 5 (a)和(b)分别为固定化生物累托石和累托石粉末的  $\ln[(C_0-C_e)/(C-C_e)] - t$  曲线图.



(a) 固定化生物累托石

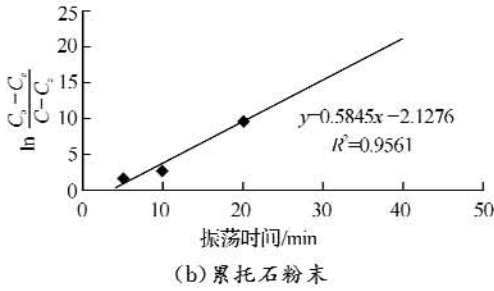


图 5 累托石的  $\ln[(C_0 - C_e)/(C - C_e)]$  与时间关系图

Fig. 5 The curve of  $\ln[(C_0 - C_e)/(C - C_e)]$  of rectorite and time

由图 5 中  $\ln[(C_0 - C_e)/(C - C_e)] - t$  的曲线斜率可求取总速率常数  $ka$  分别为 0.584 5 和 0.470 5, 且在上述吸附条件下,  $\ln[(C_0 - C_e)/(C - C_e)]$  对  $t$  的线性关系较好。

### 1 固定化生物累托石的复苏

#### 4.1 COD 降解试验

活性污泥降解污水中的污染物是通过其本身的生长和繁殖代谢作用, 因此保持其生物活性非常重要。为使微生物恢复活性, 更有效地处理生活废水, 将制备好的固定化生物累托石颗粒 10 g 置于 200 mL 模拟生活废水中, 在锥形瓶中充气, 每隔 24 h 测定 COD 的去除率。当该去除率稳定在 70% 以上时, 则认为其活性已得到恢复且保持稳定, 此时可以进行后续试验。试验结果如图 6 所示。由图 6 可知, 将固定化生物累托石颗粒放置在 400 mg/L 左右的模拟生活废水中培养 1 d 后, 废水的 COD 升高至 1673.61 mg/L, 可能是由于在固定化过程中进入颗粒的固定化试剂溶出导致 COD 升高, 试验进行 5 d 后, 固定化生物累托石的活性开始恢复, 而且对 COD 的去除率开始升高。8 d 后 COD 去除率稳定在 70% 以上。因此, 后续试验中将固定化生物累托石颗粒培养 8 d 后再进行降解试验。

#### 4.2 微生物的耗氧测试

污泥耗氧量是评价污泥中微生物代谢活性的重要指标, 耗氧量若大大高于正常值往往是提示污泥负荷过高, 这时出水水质较差, 残留 COD 较多, 处理效果也差。耗氧量长期低于正常值, 这种情况往往在活性污泥低负荷的延时曝气处理系统中可见, 这时出水中的残留有机物数量少, 处理完全, 但若长期运行, 会使微生物因缺乏营养而死亡。为考查包埋在固定化体系中微生物的生物活性状况, 将制备好的包埋颗粒 10 g 置于 200 mL 模拟生活污水中, 在锥形瓶中充气, 每隔 24 h 进行微生物的耗氧测试。试验结果如图 7 所示。

从图 7 可知: 固定化颗粒在废水培养的前 3 天内, 颗粒的氧气消耗极为缓慢, 在第 4 到第 5 天之间, 颗粒的氧气消耗随着时间的增加而显著增加, 随着时间的推移, 到第 6 天后, 其氧气消耗与等量的活性污泥趋于一致。

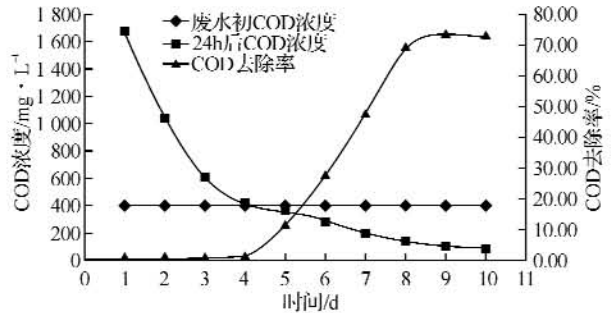


图 6 24 小时 COD 去除率图

Fig. 6 The COD removal of 24 h

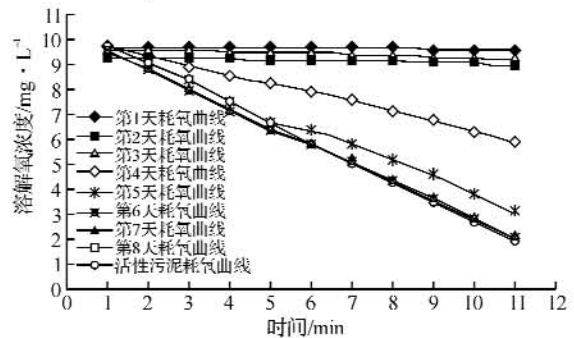


图 7 固定化生物累托石的溶氧消耗图

Fig. 7 The exertion of oxygen by immobilized biological rectorite

### 5 结 语

壳聚糖改性累托石粉末和固定化生物累托石均能较好的符合 Langmuir 公式和 Freundlich 公式, 而在两个公式中, 壳聚糖改性累托石粉末的线性关系均更好, 累托石粉末的 Langmuir 公式:  $q_c = \frac{0.0955C_e}{1 + 1.97C_e}$ 。固定化生物累托石的 Langmuir 公式:  $q_c = \frac{0.0297C_e}{1 + 11.29C_e}$ 。累托石粉末的 Freundlich 公式:  $q_c = 0.0316C_e^{0.62}$ , 固定化生物累托石的 Freundlich 公式:  $q_c = 0.00316C_e^{0.29}$ 。

吸附过程中, 红色水溶液吸光度变化的速率基本符合一级反应, 累托石粉末和固定化生物累托石的总速率常数  $ka$  值分别为 0.584 5 和 0.470 5。

活性污泥在固定化过程中, 微生物的活性受到一定程度的影响, 固定后微生物的活性比固定前有所降低, 但通过在 COD 为 400 mg/L 的废水中培养 7 d 后, 微生物的活性基本得到恢复且强度较好。

(下转第 57 页)

## Research of copper extracting and arsenics removing from water treatment in a smeltery

WANG Jin, SUN Jia-shou, YU Xun-min, TIAN Chang-gui, SUN Hong-li, MA Yu-ming

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The water treatment sludge of smelter mill were used as materials to study the refinement of copper and the removal of arsenic. The exploration has adopted the acid catalyzed oxidation craft to refine copper from the sludge. When the amount of sulfuric acid 1 t/t, the antionxidant(CH80)capacity of 0.01 t/t and liquid-solid ratio at 4:1, the copper lixiviated efficiency is 94% with 250 r/min and stirring from 3 h at the nomal temperature. The copper lixiviated efficiency is 94%. Adjust the lixiviated liquid at pH 3.7~4.0, then utilized the fixation of arsenic to remove and fix arsenic. Arsenic removal efficiency is 98.54% when the efficiency of the loss of copper is 1.34%. The lixiviated liquid after the removal of arsenic has been made to  $\text{CuSO}_4$  products. Copper reclaimed efficiency more than is 85%.

**Key words:** lixiviate; eliminates the arsenic; the extraction of copper;  $\text{CuSO}_4$

本文编辑:萧 宁



(上接第 53 页)

参考文献:

- [1] 孙家寿,张 蕾,陈伟亚,王 进,等.固定化生物累托石处理分散生活污水的研究(I)——固定化生物累托石制备与表征[J].武汉工程大学学报,2008,30

(3):51-56.

- [2] 辜 敏,鲜学福.Langmuir 吸附方程的应用[J].广东化工,2002,(2):42-44.  
[3] 王宜辰.Freundlich 吸附等温式的理论推导[J].烟台师范学院学报(自然科学版),1993,9(4):76-78.

## Study on treating dispersing estate sewage by immobilized pillared clay mineral materials:

the mechanism on the adsorption of immobilized biological rectorite

SUN Jia-shou, ZHANG Lei, CHEN Wei-ya, WANG Jin, CHEN Mao-rong

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The process of treatment of sewage by chitosan-pillared rectorites and immobilized rectorites can meet the Langmuir formula and Freundlich formula. The chitosan-pillared rectorites linear were better; the Langmuir equation of rectorites powder is:  $q_e = \frac{0.0955C_e}{1+1.97C_e}$ ; the Freundlich equation of rectorites powder is:  $q_e = 0.0316C_e^{0.62}$ ; the Langmuir equation of immobilized rectorites is:  $q_e = \frac{0.0297C_e}{1+11.29C_e}$ ; the Freundlich equation of immobilized rectorites is:  $q_e = 0.00316C_e^{0.29}$ .

**Key words:** immobilized biological rectorite; adsorption; mechanism

本文编辑:萧 宁