

Study on Adsorption of COD in Low Strength Municipal Wastewater by Activated Sludge

Qinglong Chang, Yayi Wang*

State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai
Email: *1531419@tongji.edu.cn

Received: Feb. 4th, 2018; accepted: Feb. 20th, 2018; published: Feb. 27th, 2018

Abstract

The Adsorption/Bio-oxidation (A/B) process can be used to recycle carbon source by adsorbing the carbon source in wastewater. In this paper, the influence of adsorption mode, sludge concentration and pH on Adsorption Properties of activated sludge was studied. Besides, the adsorption isotherm of treating low strength municipal wastewater by activated sludge was investigated. The results showed that the anaerobic adsorption of activated sludge reached adsorption equilibrium point after about 10 min, and the aerobic adsorption reached after about 20 min. The adsorption capacity of aerobic sludge was higher than that of anaerobic adsorption, and the adsorption efficiencies of them were above 50%. In aerobic adsorption conditions, sludge concentration didn't affect the time of reaching the equilibrium point; the lower the sludge concentration was, the higher the adsorption capacity was, the lower the adsorption efficiency was, and the more quickly the desorption process was; pH can hardly affect the activated sludge adsorption capacity of activated sludge; the higher the pH was, the more quickly the desorption process was. The adsorption isotherm of activated sludge absorbing the chemical oxygen demand (COD) in low strength municipal wastewater fit well both the Freundlich equation and the Langmuir equation. The adsorption constant n of the Freundlich equation was between 1~10, which indicated that activated sludge was a good adsorbent.

Keywords

Activated Sludge, Adsorption Performance, Low Strength Municipal Wastewater, Adsorption Isotherm

活性污泥对低浓度市政污水中COD吸附性能的研究

常青龙, 王亚宜*

*通讯作者。

同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海
Email: *1531419@tongji.edu.cn

收稿日期: 2018年2月4日; 录用日期: 2018年2月20日; 发布日期: 2018年2月27日

摘要

通过AB(Adsorption/Bio-oxidation)法的A段可以吸附去除污水中碳源, 实现对碳源的回收利用。本文研究了吸附方式、污泥浓度、pH对活性污泥吸附性能的影响及活性污泥处理低浓度市政污水吸附等温线。结果表明, 活性污泥进行厌氧吸附在10 min左右达到吸附平衡, 进行好氧吸附在20 min左右达到吸附平衡, 好氧吸附的吸附量高于厌氧吸附; 吸附率均达到50%以上。在好氧吸附条件下, 污泥浓度不会影响到达吸附平衡点的时间; 污泥浓度越低, 吸附量越高, 吸附率越低, 解吸过程越迅速; 活性污泥吸附量几乎不受pH值的影响; pH越高, 活性污泥的解吸过程越迅速。活性污泥对市政污水中化学需氧量(COD)的吸附等温线既符合Freundlich型, 也符合Langmuir型。Freundlich型吸附等温线的吸附常数 n 在1~10之间, 表明活性污泥是良好的吸附剂。

关键词

活性污泥, 吸附性能, 低浓度市政污水, 吸附等温线

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 随着社会的发展和技术的进步, 对污水处理技术的要求也由简单的无害化, 逐渐提升到资源化和能源化。开发高效、节能、对环境友好的污水处理技术已成为水污染控制工程领域的研究重点, 而如何实现高效率地回收和利用污水中的碳源是一个热点问题[1] [2]。

吸附/生物氧化(A/B)法的A段是典型的高效活性污泥(HRAS)法。低污泥龄和高污泥负荷条件使A段通过内源呼吸消耗的有机物较少, 因此达到较高的污泥产量来回收污水中碳源。它通常根据进水化学需氧量(COD)负荷, 温度和所需的COD去除效率选择采用水力停留时间(HRT) 30 min, 污泥停留时间(SRT) 0.2至1天。相比于设计出水达到二级排放标准(总悬浮固体(TSS): $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 生化需氧量(BOD_5): $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的更传统的HRAS工艺(SRT: 1~4天; HRT: 1~3h), A段之前不设初沉池, COD负荷一般大于 $2 \text{ kg} \cdot \text{COD} \cdot \text{kg} \cdot \text{MLSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 设计去除率为50%~70% [3] [4]。然而当采用传统的硝化和反硝化来进行脱氮时, A段去除的COD不能再用作B段反硝化的内部有机碳源, 这是A/B法的主要缺点[5]。典型的A段出水COD/凯氏氮(COD/TKN)范围为4~6, 在传统生物脱氮工艺中最佳的COD/TKN为7~9, 很难保证B段的脱氮要求。而短程脱氮技术需要的COD/TKN较低, 比如亚硝酸盐分流(亚硝化/反硝化)和全程自养脱氮(短程硝化-厌氧氨氧化), 它们分别只要求进水COD/TKN为5~8和<2 [5] [6]。如何提高A段对市政污水的COD去除效率, 满足后段生物脱氮的需求, 这是一个亟待解决的问题。目前关于A段的研究主要集中在微生物学特性、净化机理、抗冲击能力及其运行稳定性、动力学性能等方面[7] [8] [9] [10], 而关于A段吸附去除低浓度市政污水中COD性能的研究却很少。

本文以活性污泥为研究对象, 以污泥的吸附量和吸附率为指标。通过吸附试验, 研究吸附方式、污泥浓度及 pH 对活性污泥吸附作用的影响, 研究其吸附规律, 旨在为回收低浓度市政污水中碳源和低浓度市政污水的生物脱氮提供理论基础和技术支撑。

2. 材料及方法

2.1. 实验材料

实验用水为上海市曲阳污水厂曝气沉砂池中污水, 水样的 COD 浓度为 120~180 mg/L, pH 值为 7.6 左右, 颜色略显浅黄色, 有稍许臭味。实验用活性污泥为曲阳污水厂曝气池中活性污泥。

实验装置如图 1 所示, 反应器有效容积为 500 mL, 取 200 mL 污泥和 300 mL 污水投入反应器中, 在室温 25°C 条件下, 用磁力搅拌器搅拌, 每隔 10 min 取样, 重力沉降 30 min, 取上清液测量 COD。

2.2. 实验方法

COD, 快速消解分光光度法[11]; pH, WTW(Multi350i)pH 测定仪; 溶解氧(DO), WTW(Multi350i)DO 测定仪; MLSS/MLVSS, 马弗炉燃烧减重法; 温度, 不锈钢温度计(精确度 0.1°C)。

污泥吸附性能通过污泥吸附量和污泥吸附率来表示。

$$q_t = \frac{1000(C_0 - C_t)}{\rho}$$

$$R_t = (C_0 - C_t) \times 100\%$$

式中, q_t 为 t 时刻污泥的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; R_t 为 t 时刻污泥的吸附率; C_0 , C_t 分别为原水和吸附时间为 t 时沉淀后上清液中 COD 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; ρ 为污泥质量浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

RDA 分析: 实验数据应用国际标准通用软件 CANOCO4.5 进行运算。

技术路线图如图 2 所示, 本研究通过平行实验降低了随机误差的影响。

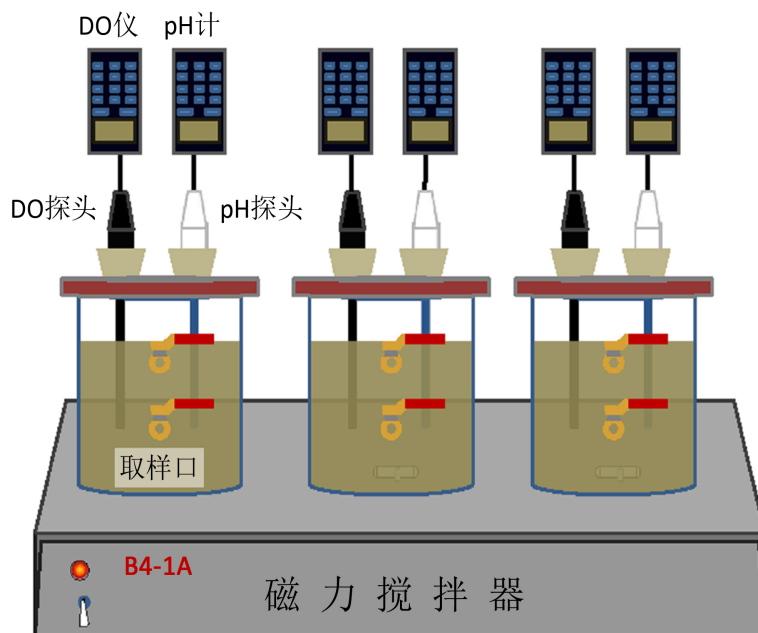


Figure 1. The schematic diagram of the experimental device
图 1. 实验装置示意图

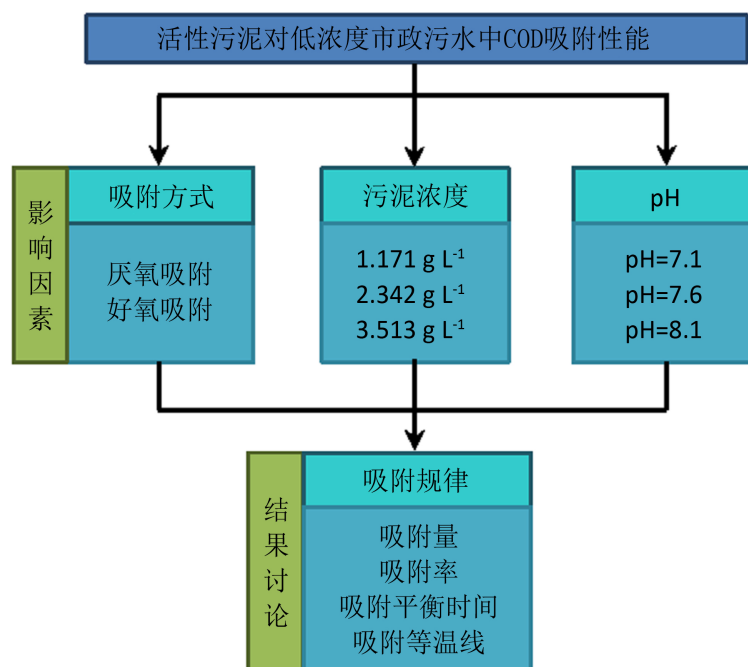


Figure 2. The technical roadmap
图 2. 技术路线图

3. 结果与讨论

3.1. 吸附方式的影响

在温度为 25℃ 时, 取 200 mL 的活性污泥与 300 mL 的污水加入反应器中, 分别进行厌氧吸附和好氧吸附 ($DO = 2.0 \pm 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 分别在 0 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 取样测定水中 COD 值, 研究吸附方式对污泥吸附性能的影响。

采用厌氧吸附方式时, 如图 3(a) 所示, 吸附作用非常迅速, 10 min 吸附量就达到了 $80.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附率达到 50% 以上; 然而随着时间的增加, 吸附量和吸附率开始下降, 到 30 min 后才有所回升, 50 min 吸附量和吸附率最低, 60 min 吸附量和吸附率急剧升高, 分别达到 $84.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 54.56%, 略高于 10 min 时的吸附量和吸附率。

采用好氧吸附方式时, 如图 3(b) 所示, 吸附量和吸附率随时间增加而增大, 在 20 min 时吸附量达到最大值, 为 $95.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附率为 54%; 之后随着时间的增加, 吸附量和吸附率开始下降, 到 40 min 后吸附量和吸附率又开始迅速上升, 60 min 时吸附量和吸附率分别为 $93.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 53.18%, 和 10 min 时近似相等。

两种吸附方式下, 吸附量和吸附率均经历了由高到低, 再到高的过程。这与 Smith 发现的污水与活性污泥混合曝气后五日生化需氧量 (BOD_5) 值的变化动态中 BOD_5 在 5~15 min 内急剧下降, 然后略行升起, 随后又行缓慢下降的过程一致 [12]。由图 3(c) 可以看出, 两种吸附方式下, 活性污泥均在很短的时间达到第一个吸附率极大值点, 说明生物吸附是在活性污泥与污水接触的初期 (10 min~20 min) 就发生的。相比于厌氧吸附, 好氧吸附的吸附率更高。

3.2. 污泥浓度的影响

在温度为 25℃ 时, 取污泥浓度为 $1.171 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (I)、 $2.342 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (II)、 $3.513 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (III) 活性污泥各 200 mL

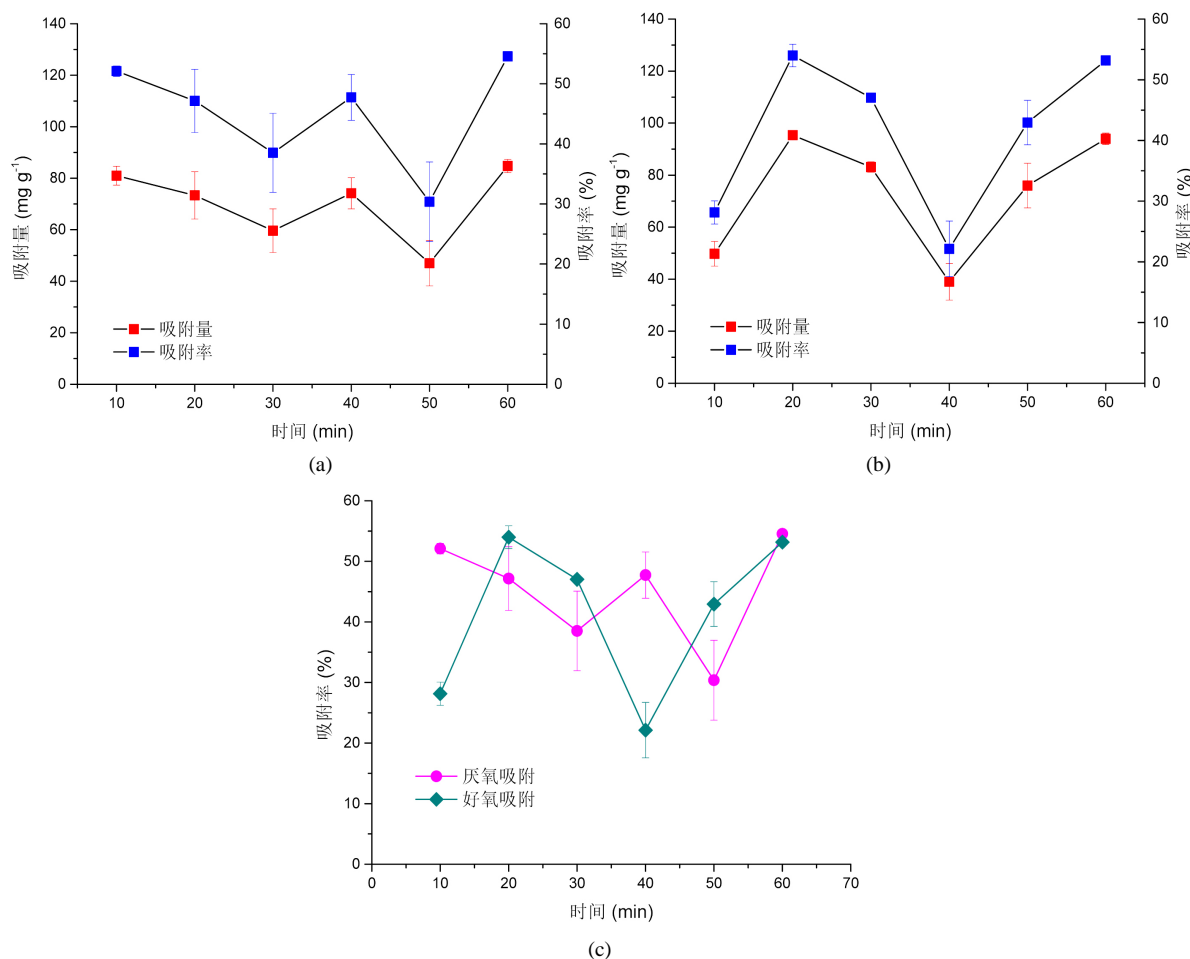


Figure 3. The influence of adsorption methods on the adsorption performance of activated sludge: (a) the adsorption capacity and adsorption efficiency by anaerobic adsorption; (b) the adsorption capacity and adsorption efficiency by aerobic adsorption; (c) the adsorption efficiencies of different adsorption methods

图 3. 吸附方式对活性污泥吸附性能的影响: (a) 厌氧吸附下的吸附量和吸附率; (b) 好氧吸附下的吸附量和吸附率; (c) 不同吸附方式的吸附率

分别加入到反应器, 均加入 300 mL 污水进行好氧吸附。分别在 0 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 取样测定水中 COD 值, 研究污泥浓度对污泥吸附性能的影响。

假定生物吸附是可逆的过程, 认为在曲线第一次达到最低点时, 吸附达到平衡, 即单位时间内吸附的数量等与解吸的数量。如图 4(a)所示, 不同污泥浓度下的吸附量均先升高再降低, 并都在 20 min 时完成初期吸附去除, 达到吸附平衡点。此时, I、II、III 的吸附量分别为 107.82 mg·g⁻¹、95.38 mg·g⁻¹、77.22 mg·g⁻¹。随着时间增加, 不同浓度污泥的吸附量均开始下降, 污泥开始解吸附。在 I 中, 吸附量在 30 min 时达到最低值, 为 44.36 mg·g⁻¹; 随污泥浓度增大, 在 II、III 中, 吸附量分别在 40 min、50 min 时达到最低值, 分别为 39.00 mg·g⁻¹、34.13 mg·g⁻¹。由于 COD 是多种混合有机物质的综合反映, 其生物吸附反应复杂, 包含物理、化学吸附, 不能完全解吸[13]。由图 4(b)可以看出, 不同污泥浓度下的吸附率均先升高再降低, 并都在 20 min 吸附平衡点时吸附率最大。到达吸附平衡点时, I、II、III 的吸附率分别为 31.46%、54.00%、62.94%, 表明随着污泥浓度增大, 吸附率增大。

实验结果表明, 达到吸附平衡点的时间与污泥浓度无关; 污泥浓度越低, 吸附量越高, 吸附率越低; 随着时间的增加, 污泥浓度越高, 解吸过程越缓慢。

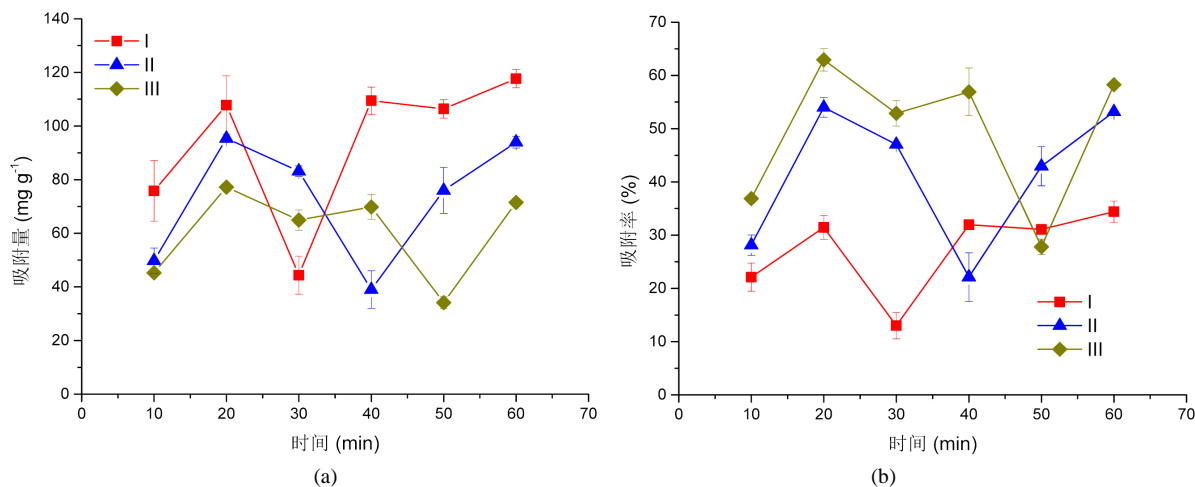


Figure 4. The influence of sludge concentration on the adsorption performance of activated sludge: (a) the adsorption capacities of activated sludge with different sludge concentration; (b) the adsorption efficiencies of activated sludge with different sludge concentration

图 4. 污泥浓度对活性污泥吸附性能的影响: (a) 不同浓度下活性污泥的吸附量; (b) 不同浓度下活性污泥的吸附率

3.3. pH 的影响

在温度为 25℃ 时, 取 200 mL 的活性污泥与 300 mL 的污水加入反应器中, 调节 pH 分别为 7.1、7.6、8.1 进行好氧吸附实验, 分别在 0 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 取样测定水中 COD 值, 研究 pH 对污泥吸附性能的影响。

如图 5(a) 所示, 不同 pH 条件下活性的吸附量均先升高再降低。当 pH = 7.1 和 7.6 时, 活性污泥在 20 min 时完成初期吸附去除, 吸附量最大, 分别为 67.40 mg·g⁻¹、72.95 mg·g⁻¹。当 pH = 8.1 时, 活性污泥在 10 min 时达到吸附平衡点, 吸附量为 76.38 mg·g⁻¹。pH 的变化对活性污泥吸附量的影响不明显。这与李鑫等人[14]研究活性污泥在 pH = 3~9 范围内对垃圾渗滤液的吸附效果时得出的结论一致。而李冰璟等人[15]在研究活性污泥吸附性能时发现在 pH = 5.5、6.0、6.5 条件下, 活性污泥的比吸附量分别为 0.0042、0.0118、0.0219, 可能是因为在不同 pH 下污水的配置方式不同。达到吸附平衡点之后, 不同 pH 条件下的活性污泥的吸附量均开始下降, 污泥开始解吸附。在 pH = 7.1、7.6、8.1 条件下, 活性污泥的吸附量分别在 20 min、30 min、40 min 达到最低值, 分别为 39.70 mg·g⁻¹、42.81 mg·g⁻¹、43.57 mg·g⁻¹, 表明随着 pH 增大, 解析过程更加迅速。由图 5(b) 可以看出, 不同 pH 条件下活性污泥的吸附率均先升高再降低, 到达吸附平衡点时, pH = 7.1、7.6、8.1 的吸附率分别为 44.49%、50.13%、52.62%。随着 pH 的增大, 吸附率略有增加。

实验结果表明, pH 的变化对活性污泥吸附量的影响不大, 可能会加快到达吸附平衡点的时间。pH 越高, 活性污泥的解吸过程越迅速。

3.4. 吸附等温线

在吸附平衡研究中, 常用 Henry 公式[16]、Freundlich 公式和 Langmuir 公式[17]描述吸附等温线, 每种吸附等温方程都包含两个参数。

Henry 公式:

$$q_e = KC_e \quad (1)$$

式中, q_e 为吸附量, mg·g⁻¹; C_e 为平衡浓度, mg·L⁻¹; K 为分配系数。

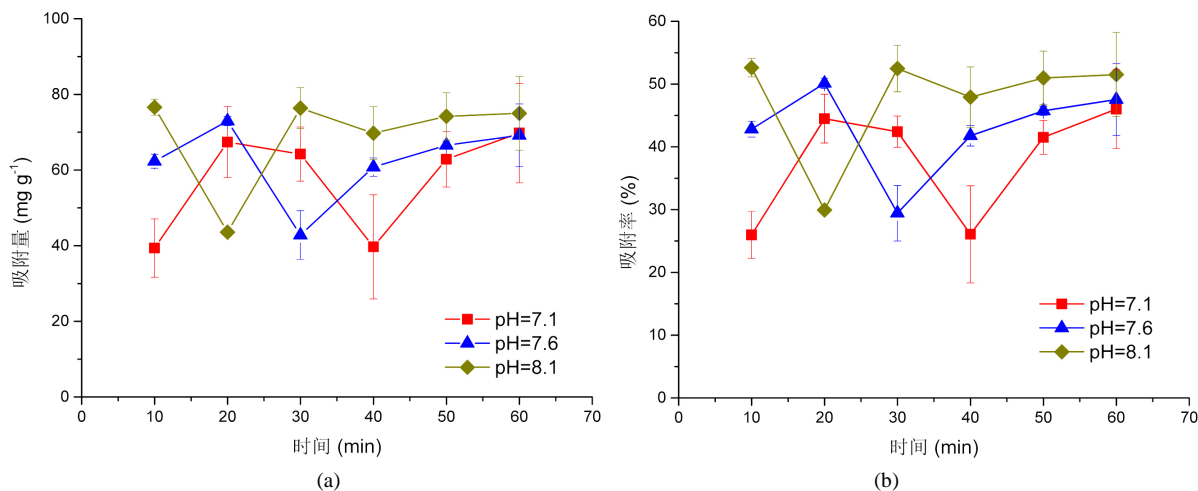


Figure 5. The influence of pH on the adsorption performance of activated sludge: (a) the adsorption capacities of activated sludge with different pH; (b) the adsorption efficiencies of activated sludge with pH

图 5. pH 对活性污泥吸附性能的影响: (a) 不同 pH 下活性污泥的吸附量; (b) 不同 pH 下活性污泥的吸附率

Freundlich 公式:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (2)$$

式中, K_F , n 为吸附常数; q_e , C_e 同上。

Langmuir 公式:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

式中, K_L 为吸附常数, $L \cdot mg^{-1}$; q_m 为最大吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; q_e , C_e 同上。

公式 3 可转换为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

拟合结果见图 6 和表 1, 活性污泥吸附等温线更好地符合 Freundlich 型吸附等温线和 Langmuir 型吸附等温线。尤作亮等人[13]也发现强化一级处理污泥对废水中有机的吸附等温线既符合 Freundlich 型, 又符合 Langmuir 型。而 Aksu 等人在进行活性污泥对单一有机物的生物吸附研究时得出的结果不同, 认为吸附等温线更符合 Langmuir 型[18]。Freundlich 型吸附等温线的吸附常数 n 在 1~10 之间, 表明活性污泥是良好的吸附剂[19]。

3.5. 冗余分析

将吸附方式、污泥浓度和 pH 作为环境因子变量, 借助冗余分析模型(RDA)分析其对污泥吸附性能的影响, 结果如图 7 所示。对于 RDA 的排序图, 数据箭头之间的夹角越小, 则相关性越高; 箭头同向, 表示数据之间为正相关, 反向则为负相关。

从图 7 中可以看出, 吸附率与污泥浓度和 pH 大小成正相关, 吸附量与 pH 大小成正相关, 与污泥浓度成负相关; 采用好氧吸附, 吸附量和吸附率均高于厌氧吸附。污泥浓度与吸附率的关系最为密切, 可以通过提高污泥浓度来获得更高的吸附率; pH 与吸附平衡时间的相关性更高, pH 的增大可以减少到达吸附平衡的时间。由于厌氧吸附的数据点相对较少, 吸附方式对吸附平衡时间的影响需要进一步研究。

Table 1. The parameters of Adsorption isotherms
表 1. 活性污泥吸附等温线的常数

吸附剂	Henry型		Freundlich型			Langmuir型		
	K	R ²	K _F	n	R ²	K _L /L·mg ⁻¹	q _m /mg·g ⁻¹	R ²
活性污泥	1.095	0.261	7.422	1.742	0.880	0.007	243.90	0.896

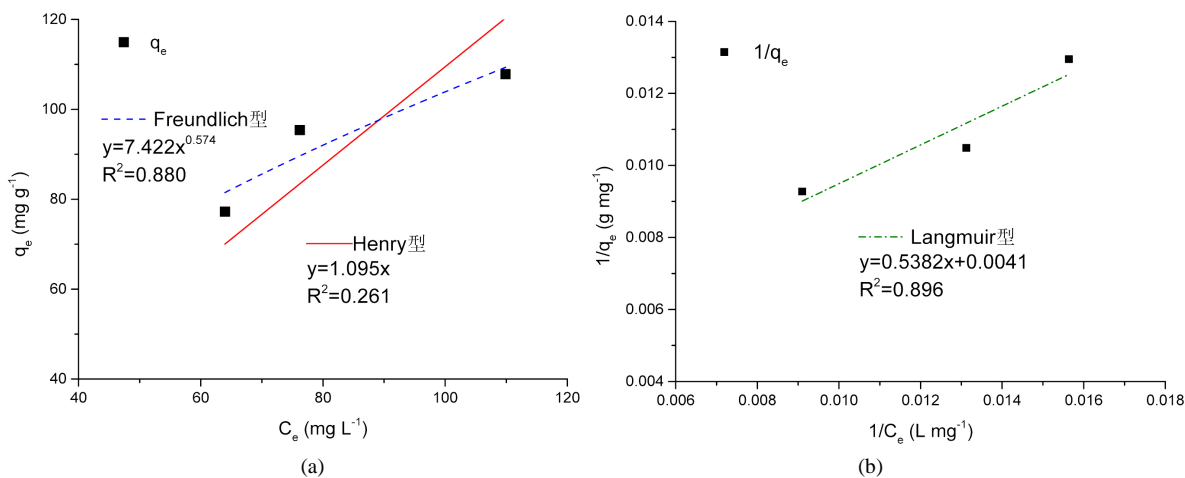


Figure 6. Adsorption isotherms: (a) the adsorption isotherms of Henry and Freundlich equation; (b) the adsorption isotherms of Langmuir equation

图 6. 吸附等温线: (a) Henry 型和 Freundlich 型吸附等温线; (b) Langmuir 型吸附等温线

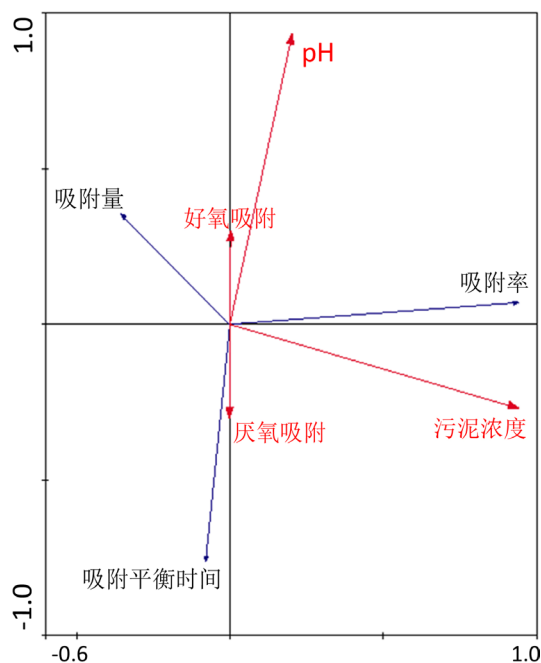


Figure 7. The redundancy analysis of the influence of adsorption method, sludge concentration and pH to adsorption properties of the activated sludge

图 7. 吸附方式、污泥浓度和 pH 对污泥吸附性能的 RDA 分析

4. 结论

1) 在 25℃ 时, 活性污泥进行厌氧吸附在 10 min 左右达到吸附平衡, 进行好氧吸附在 20 min 左右达到吸附平衡; 好氧吸附的吸附量高于厌氧吸附。达到平衡时, 两种方式的吸附率均达到 50% 以上, 说明在污泥和污水混合的初期就开始了吸附作用。

2) 在好氧吸附条件下, 污泥浓度不会影响到达吸附平衡点的时间; 污泥浓度越低, 吸附量越高, 吸附率越低; 随着时间的增加, 污泥浓度越高, 解吸过程越缓慢。

3) 在好氧吸附条件下, 活性污泥吸附量几乎不受 pH 值的影响; pH 越高, 活性污泥的解吸过程越迅速。

4) 活性污泥对低浓度市政污水中 COD 的吸附等温线既符合 Freundlich 型, 也符合 Langmuir 型。 Freundlich 型吸附等温线的吸附常数 n 在 1~10 之间, 表明活性污泥是良好的吸附剂。

5) 污泥浓度与吸附率的相关性更高, 可以通过提高污泥浓度来获得更高的吸附率; 而 pH 与吸附平衡时间的相关性更高, pH 的增大可以减少到达吸附平衡的时间。

基金项目

国家自然科学基金(优秀青年基金)-污水自养脱氮调控技术原理(51522809)。

参考文献 (References)

- [1] van Loosdrecht, M.C. and Brdjanovic, D. (2014) Water Treatment. Anticipating the Next Century of Wastewater Treatment. *Science*, 344, 1452. <<https://doi.org/10.1126/science.1255183>>
- [2] 郝晓地, 金铭, 胡沅胜. 荷兰未来污水处理新框架--NEWs 及其实践[J]. *中国给水排水*, 2014(20): 7-15.
- [3] Boehnke, B., Schulze-Rettmer, R. and Zuckut, S.W. (1998) Cost-Effective Reduction of High-Strength Wastewater by Adsorption-Based Activated Sludge Technology. *Water Engineering Management*, 145, 31-34.
- [4] 马田力. 污水中有机碳资源回用技术研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东建筑大学, 2017.
- [5] 何国富, 华光辉, 张波, 韩启涛, 胡玉秀. AB 法工艺的水处理功能及其局限性[J]. *青岛建筑工程学院学报*, 2001(1): 69-72.
- [6] Miller, M.W., et al. (2017) Controlling the COD Removal of an A-Stage Pilot Study with Instrumentation and Automatic Process Control. *Water Science and Technology*, 75, 2669-2679. <<https://doi.org/10.2166/wst.2017.153>>
- [7] 张统, 傅国伟, 刘存礼, 李星文. 生物吸附氧化法(AB 法)的理论和实践[J]. *环境污染与防治*, 1993(4): 28-32 + 48.
- [8] 周健, 龙腾锐. AB 法 A 段机理及动力学研究现状[J]. *重庆建筑大学学报*, 1999(6): 39-44.
- [9] 年跃刚, 顾国维. AB 工艺的运行机理[J]. *给水排水*, 1995(10): 5-8 + 3.
- [10] Versprille, A.I., Zuurveen, B. and Th, S. (1985) The A-B Process: A Novel Two Stage Wastewater Treatment System. *Water Science & Technology*, 17, 235-246.
- [11] 国家环境保护总局. HJ/T 399-2007. 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法[S].
- [12] 张自杰. 排水工程(下册)[M]. 第三版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1996.
- [13] 尤作亮, 蒋展鹏, 师绍琪, 祝万鹏. 强化一级处理污泥的吸附性能研究[J]. *环境科学*, 1999(4): 25-28.
- [14] 李鑫, 蒋白懿, 孙志民, 徐晓然. 活性污泥对垃圾渗滤液吸附等温线的研究[J]. *辽宁化工*, 2010(2): 157-159 + 163.
- [15] 李冰璟, 刘绍根, 倪丙杰, 王育来, 徐得潜. 活性污泥生物吸附性能的研究[J]. *安徽建筑工业学院学报(自然科学版)*, 2006(4): 77-80.
- [16] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [17] 范瑾初, 金兆丰. 水质工程[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- [18] Aksu, Z. and Gönen, F. (2004) Biosorption of Phenol by Immobilized Activated Sludge in a Continuous Packed Bed: Prediction of Breakthrough Curves. *Process Biochemistry*, 39, 599-613. <[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8)>
- [19] Treybal and Robert Ewald (1980) *Mass-Transfer Operations*. 3rd Edition, McGraw-Hill, New York.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-5485，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aep@hanspub.org