

文章编号:0253-9950(2006)04-0231-05

榕树叶-活性污泥协同曝气处理含铀废水

夏良树,王 孟,邓昌爱,傅仕福

南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001

摘要:为提高含铀废水的处理效率,改善固液分离效果,采用具有强富集性的榕树叶和具有絮凝作用的城市活性污泥,联合处理含铀废水。探讨了溶液 pH 值、铀溶液初始浓度、曝气量对含铀废水中铀去除效果的影响及榕树叶-活性污泥相互作用的协同效应,并讨论了榕树叶-活性污泥的等温吸附行为。研究表明,榕树叶-活性污泥联合处理含铀废水时产生的协同作用对铀的去除率比单独体系的几何叠加去除率约高 70%;当含铀废水的初始 pH 值为 3.5 时,去除率达最大,约为 100%;pH 值增加,去除率明显下降;曝气量在 80~100 L/h 时,铀的最佳去除率达 85%以上;榕树叶-活性污泥协同处理不同浓度铀的吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程,其相关系数(r)分别为 0.992 5 和 0.999 8。

关键词:榕树叶;活性污泥;铀;协同效应;生物吸附

中图分类号: X703.2 **文献标识码:** A

Synergistic Aeration Biosorption of Uranium-Containing Wastewater by Banyan Leaves-Activated Sludge

XIA Liang-shu, WANG Meng, DENG Chang-ai, FU Shi-fu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanhua University, Hunan 421001, China

Abstract: To enhance the efficiency of treatment of uranium-containing wastewater, improve the liquid-solid phase separation during the process, and reduce the disposal cost, it is important to develop low-cost and easily available uranium sorbents. The capability of coalescent utilization of banyan leaves (BL) and activated sludge (AS) for removal of uranium from uranium-containing wastewater are studied. The experimental results show that the coalescent utilization of BL and AS as a uranium sorbent demonstrates a remarkable synergic effect. The uranium removal percentage is 89.6 % with BL-AS combination in comparison with 19.2% and 29.4% with AS or BL alone. Various influencing factors are investigated. As the solution pH increase the removal of U goes up first and then drops down with a maximum occurring at pH=3.5. Moderate aeration (80-100 h/L) helps the uranium adsorption, over- or under- aeration lowers the uranium removal. Although the increase of the initial uranium concentration leads to more uranium adsorbed by unit mass of BL-AS adsorbent, but lower the uranium removal ratio, i. e. causes a higher residual concentration of uranium. The adsorption of uranium on BL-AS adsorbent may be equally well described by Freundlich and Langmuir isotherm.

Key words: banyan leaves; activated sludge; uranium; synergistic function; biosorption

收稿日期:2006-04-29; 修订日期:2006-07-13

作者简介:夏良树(1966—),男,湖南衡阳人,副教授,博士研究生,环境科学专业。

铀矿的开采和冶炼,以及核电厂和其他从事含铀放射性物质的企业排放的废水均会对环境产生严重的铀污染。若不进行妥善处理而直接排放,像铀这样的放射性有毒物质会被土壤中的腐殖质和矿物吸附,随后逐渐进入地球化学循环,最终破坏生物体内正常的生理代谢活动,危害人体健康和生态安全,因此,众多环保工作者越来越重视废水中铀的去除和回收研究^[1-2]。目前已开发应用的含铀废水处理方法较多,传统的方法是物理-化学处理法,即沉淀-结晶、凝结-絮凝、活性炭吸附、离子交换、膜分离等。与传统方法相比,生物吸附法具有吸附剂来源丰富、操作简单、吸附速率快等优点^[3-5],但是该法存在固液分离难、生物吸附剂昂贵等缺点,不利于工程应用^[6]。为提高含铀废水的处理效率,改善固液分离效果,降低成本,研究和开发廉价且来源广、成本低的吸附剂将具有十分重要的科学和实用意义。树叶和城市活性污泥来源丰富、生产成本低,利用它们作为生物吸附剂原料,可以降低生物吸附生产成本,具有较好的经济效益和社会效益。本文拟采用具有强富集性的榕树叶和具有絮凝作用的活性污泥,协同处理含铀废水,并研究它们的协同吸附效应、吸附特性及废水初始 pH 值、初始浓度、曝气量等因素对生物吸附过程的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

榕树叶取自南华大学校园内榕树落叶,用自来水冲洗干净,再用蒸馏水冲洗 3、4 次,于烘箱中烘干,捣碎、研磨至黄豆大的碎片,弃去带有茎的叶子,用 5% 盐酸浸泡上述碎叶片 48 h,过滤,并在烘箱中烘干,保存在生化培养箱中备用。活性污泥取自衡阳市城北污水处理厂的回流污泥。吸附水样用铀标准溶液配制^[7]。

1.2 实验方法

1.2.1 污泥的驯化培养 取经过静置沉淀并弃去上清液的污泥作为种污泥,接种量为吸附反应器体积的 30%,在污泥中投加少量葡萄糖作营养物质, NH_4Cl 作氮源及微量硫酸亚铁以提高污泥的絮凝沉降性能。用自来水稀释至化学需氧量(COD)为 500~600 mg/L,间歇进水。培养 3 d 后,闷曝 24 h 换水 1 次,接着改曝气 12 d 换水 1 次。保持混合液中溶解氧的质量浓度约为 5 mg/L, pH 为 3~5,每次曝气结束后沉淀 2 h,

然后排出反应器中上清液。驯化 20 d 后,发现污泥沉淀性能良好,沉淀速度快,污泥体积也略有增加,出水 COD 去除率达 92%, 30 min 沉降比(SV_{30})为 30%~35%,污泥混合液悬浮固体质量浓度(MLSS)为 5.5 g/L。镜检发现菌胶团紧密,色浅透明,有许多游泳型纤毛虫、钟虫等丝状菌,污泥外观呈浅褐色,表明污泥驯化培养已成熟^[8]。

1.2.2 吸附条件 吸附水样中铀的初始质量浓度为 100 mg/L, pH 值为 3.0, 吸附温度 25 °C; 加入榕树叶后使其质量浓度为 20 g/L(干重); 加入活性污泥后使其质量浓度为 8 g/L(含水率 80%); 吸附时间 30 min。

1.2.3 吸附实验 将处理过的榕树叶和驯化培养好的活性污泥混合均匀,投加于 5 L 含铀废水中,进行曝气吸附反应。达到一定时间后,从反应器中取 10 mL 溶液,自然静置 5~10 min,用三氯化钛还原-钼酸铵氧化滴定法测定上清液中剩余铀的质量浓度^[7],以确定铀的去除率(R)。

$$R = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100\%$$

式中, ρ_0 为铀的初始质量浓度, mg/L; ρ_1 为吸附后上清液中铀的质量浓度, mg/L。

2 结果和讨论

2.1 榕树叶与活性污泥吸附含铀废水的协同效应

分别采用城市活性污泥(activated sludge, 简称 AS)、榕树叶(banyan leaves, 简称 BL)及榕树叶-活性污泥(BL-AS)3 种吸附材料对含铀废水进行吸附,铀的去除率随时间的变化曲线示于图 1。

从图 1 可看出,虽然采用不同的吸附材料,但随着吸附时间的增加,含铀废水中铀的去除率均

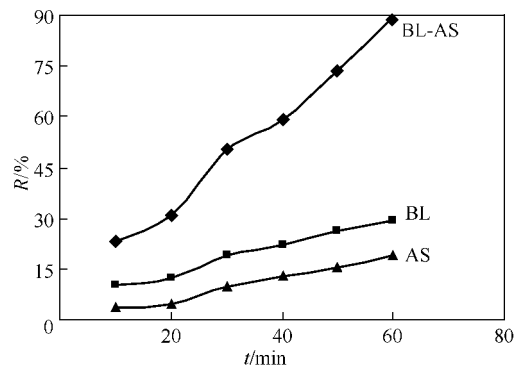


图 1 3 种吸附材料吸附铀的变化曲线

Fig. 1 Variational curve of adsorbing uranium by three different sorbents

有所增加。以吸附时间 60 min 为例,单独投加活性污泥时,铀的去除率最低,仅为 19.2%;单独投加榕树叶时,铀的去除率也较低,为 29.4%;当投加榕树叶-活性污泥时,铀的去除率有很大的提高,为 89.6%,相当于单纯活性污泥作用时的 4.7 倍,是单纯榕树叶作用时的 3 倍,比活性污泥和榕树叶的加和的去除率约高 70%。由此可见,榕树叶的强富集和活性污泥的絮凝作用之间产生了协同效应,而不是简单的加和,大大提高了含铀废水中铀的去除率。这主要是因为,榕树叶和活性污泥同时投加于曝气反应器中,为榕树叶吸附铀提供了一个稳定而有利的吸附环境。另外通过实验还观察到,将通过榕树叶-活性污泥协同处理后的溶液静置 5~10 min,因活性污泥中菌胶团有强烈的絮凝作用,榕树叶可以随污泥自然沉降,使上清液澄清,不需离心分离,有效地解决了生物吸附后溶液固液分离难的问题。

2.2 pH 值对榕树叶-活性污泥吸附铀的影响

溶液 pH 值对榕树叶-活性污泥吸附铀的影响示于图 2。

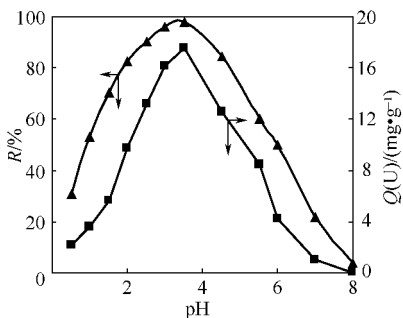


图 2 pH 值对榕树叶-活性污泥吸附铀的影响

Fig. 2 Influence of pH on adsorbing uranium by BL-AS
 $t=30$ min

从图 2 可看出,当 pH 为 0.5~3.5 时,随 pH 值增加,体系对铀的吸附量(Q(U))逐渐增加;当 pH 为 3.5 时,吸附量达到最高;但当 pH 大于 3.5 时,随着 pH 值增加,体系对铀的吸附量逐渐减少;当 pH 大于 7 时,吸附量几乎为 0。这主要是因为,溶液酸碱性既影响细胞表面活性位点又影响金属离子的存在状态,进而影响生物对重金属的表面吸附^[9]。在强酸性条件下, H^+ 与 UO_2^{2+} 发生竞争吸附, H^+ 与细胞壁相结合,占据了活性位点,抑制了细胞的富集功能,所以 pH 小于 1.5 时,铀的吸附量较小;吸附后溶液 pH 有所回升,

当 pH 为 1.5~3.5 时, UO_2^{2+} 与细胞壁相结合,占据了活性位点,所以在 pH 为 1.5~3.5 时, pH 值升高,铀的吸附量呈直线增加;在 pH 值大于 7 时,溶液中 UO_2^{2+} 以 $UO_2(OH)_2$ 形式存在,干扰了细胞富集作用,使吸附剂失效。

另外,根据吸附反应机理 $R-H + M^+ \rightleftharpoons R-M + H^+$,随着 pH 值的升高,榕树叶组织结构上的 H^+ 解离下来越多,被吸附在吸附剂上的金属铀就越多。然而铀在不同酸度下存在的状态不同,当铀以 UO_2^{2+} , $UO_2(OH)^+$, $((UO_2)_2(OH)_2)^{2+}$ 等离子形式存在时,吸附效果最好,此时 pH 在 3.5 左右。所以,当 pH 为 3.5 时,体系的吸附量最大。

2.3 曝气量对榕树叶-活性污泥吸附铀的影响

不同曝气量(aeration quantity,以 A_q 表示)对榕树叶-活性污泥体系吸附铀的影响示于图 3。

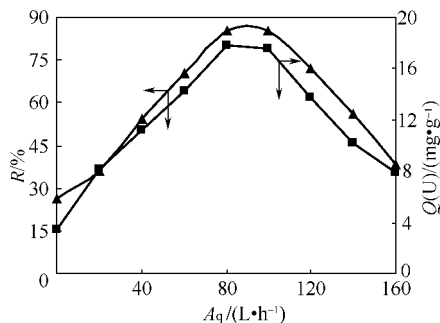


图 3 曝气量对榕树叶-活性污泥吸附铀的影响

Fig. 3 Influence of aeration quantity on adsorption of uranium by BL-AS
 $t=30$ min

从图 3 可看出,在利用榕树叶-活性污泥协同吸附铀的过程中,曝气量的最佳范围在 80~100 L/h,铀的去除率可达 85% 以上,低于 80 L/h 或高于 100 L/h 都不利于铀的生物富集。

体系中曝气的目的有 2 个:一是为了给体系中微生物提供一定的溶解氧,另一个是为了进行空气搅拌。榕树叶对铀的富集是一个复杂的生物过程,与细胞组织代谢状态直接相关,适量的分子氧使细胞组织保持良好的活性,与铀酰离子结合,固定重金属铀,使组织细胞在富集铀的同时,避免因铀的致突变效应使细胞膜受到损伤。另外榕树叶吸附铀的反应在榕树叶细胞壁的表面发生,比表面积的大小是决定吸附能力大小的主要因素。适宜的曝气量使榕树叶充分分散于污泥中,增大

吸附比表面积,从而提高吸附量。但是,过高的曝气量会使体系中溶解氧的浓度加大,长时间暴露于高度富氧的环境中,细胞内会产生大量 $\cdot\text{O}_2^-$ 而缺乏营养,铀的毒性作用也使生物活性不断下降,抑制生物吸附。此外,过度曝气还会增加能耗,强烈的空气搅拌反而会因为打碎污泥颗粒而降低污泥的沉降性能,易发生污泥膨胀,使菌胶团解絮,榕树叶和污泥也会在强气流冲击下上浮,使固液分离效果变差。而过低的曝气量会使体系中溶解氧的浓度很低,因为开始吸附时,细胞活性强,物质和能量代谢速率快,对水中溶解氧的消耗速率远大于空气扩散速率,溶液接近厌氧状态,随着维持细胞生物的营养物质的消耗和铀的毒性作用,细胞活性降低,从而对铀的吸附能力减弱。另外,过低的空气流会使榕树叶和污泥下沉,对铀的吸附效率降低。

2.4 铀的初始质量浓度对榕树叶-活性污泥吸附铀的影响

在铀的初始质量浓度为 10~450 mg/L 的范围内考察其对吸附铀的影响,实验结果示于图 4。

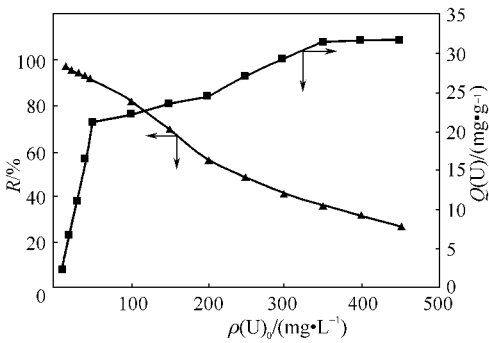


图 4 铀初始浓度对榕树叶-活性污泥吸附铀的影响

Fig. 4 Influence of the initial mass concentration of uranium on its adsorption by BL-AS
 $t=30$ min

从图 4 可看出,在 $\rho(\text{U})_0$ 小于 50 mg/L 时,去除率达 90% 以上,说明榕树叶-活性污泥对铀具有很高的富集作用,在低浓度下吸附能力很强;随着 $\rho(\text{U})_0$ 的增加,铀的吸附量明显增加,去除率却显著下降。这是因为,随着溶液中铀的质量浓度增大,铀的生物毒性增强,抑制了生物吸附,使铀的去除率下降,而榕树叶细胞内外铀离子的质量浓度增大,吸附量则呈上升趋势。 $\rho(\text{U})_0$ 在 10~50, 50~200, 200~350 mg/L, >350 mg/L 等不同阶段时,吸附量随 $\rho(\text{U})_0$ 的变化曲线增加的趋

势不同。 $\rho(\text{U})_0$ 小于 50 mg/L 时,曲线呈直线上升; $\rho(\text{U})_0$ 为 50~200 mg/L 时,曲线上升趋势较缓; $\rho(\text{U})_0$ 为 200~350 mg/L 时,曲线上升趋势较陡; $\rho(\text{U})_0$ 大于 350 mg/L,曲线上升趋势趋于平稳。出现这种趋势,可能与榕树叶的特殊组织结构,细胞的特殊组成成分,以及铀与榕树叶细胞壁结合方式等有关,这有待于进一步研究。

2.5 榕树叶-活性污泥协同等温吸附行为

将榕树叶-活性污泥对铀的吸附用 Langmuir 和 Freundlich 模型来描述^[10]。

Langmuir 等温线方程:

$$Q = Q_{\max} \cdot \rho_{\text{eq}} / (\rho_{\text{eq}} + b), \quad (1)$$

Freundlich 等温线方程:

$$Q = k \rho_{\text{eq}}^{1/n}, \quad (2)$$

式中, Q 为吸附量, mg/g; Q_{\max} 为最大吸附量, mg/g; ρ_{eq} 为吸附平衡时溶液中铀的质量浓度, mg/L; $b, k, 1/n$ 是与吸附剂和金属离子本身有关的常数。

榕树叶-活性污泥吸附铀的吸附等温线模拟示于图 5(a), (b)。从 Freundlich 曲线和 Langmuir 曲线可知,榕树叶-活性污泥对铀的吸附容量 Q 与平衡浓度 ρ_{eq} 的双对数、双倒数均具有良好的线性关系,其吸附行为符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程,其相关系数 (r) 分别为 0.992 5 和 0.999 8。

3 结论

(1) 采用榕树叶-活性污泥为吸附剂,对含铀废水中的铀进行吸附去除。它们的协同效应大大提高了铀的去除率,相当于单纯活性污泥吸附时的 4.7 倍,单纯榕树叶吸附时的 3 倍,比活性污泥和榕树叶的简单加和去除率平均值高约 70%。

(2) 含铀废水的初始 pH 值是影响榕树叶-活性污泥吸附功能的主要因素。在 pH=3.5 时,去除率达最大;pH 增加,去除率明显下降;当 pH>7 时,去除率几乎为 0。

(3) 在榕树叶-活性污泥吸附铀的体系中进行曝气,最佳曝气范围为 80~100 L/h。

(4) 榕树叶-活性污泥对低浓度铀具有很高的富集作用。 $\rho(\text{U})_0 < 50$ mg/L 时,去除率在 90% 以上。一般的含铀废水 $\rho(\text{U})_0$ 不超过 50 mg/L,说明榕树叶-活性污泥协同效应对含铀废水的去除具有实际应用价值。且榕树叶、活性污泥来源丰富、生产成本低,还可减少落叶和污泥

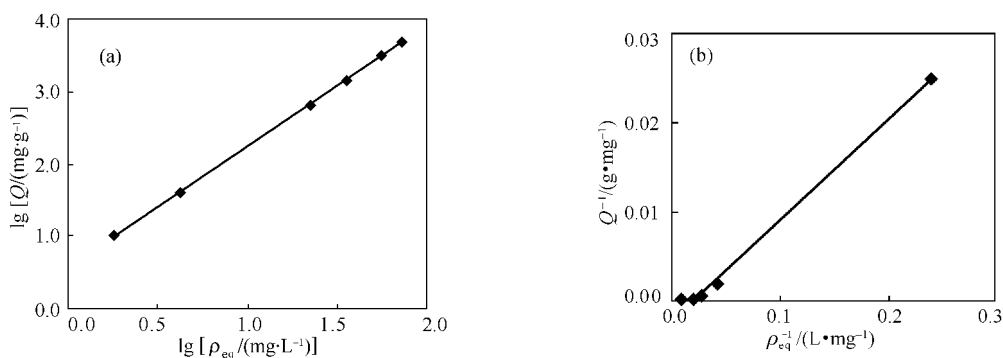


图5 吸附等温线方程模拟

Fig. 5 Isotherms of adsorption of uranium curves of biosorption

 $t=120 \text{ min}$ (a)——Freundlich 等温线方程, $y=1.672x+0.5684$, $r=0.9998$;(b)——Langmuir 等温线方程, $y=0.1124x-0.0022$, $r=0.9925$

对美化环境的影响。

(5) 榕树叶-活性污泥协同曝气处理不同浓度铀的吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 模型,其相关系数分别为 0.9925 和 0.9998。

参考文献:

- [1] 国家环境保护局. 铀矿冶污染治理[M]. 北京: 环境出版社, 1996.
- [2] 徐伟昌. 生物技术在核工业中的应用[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2002: 75-98.
- [3] Padmavathy V, Vasudevan P, Dhingra S C. Bio-sorption of Nickel(II) Ions on Baker's Yeast[J]. Process Biochem, 2003, 38(10): 1389-1395.
- [4] Aksu Z. Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel(II) Ions Onto Chlorella Vulgaris [J]. Process Biochem, 2002, 38(1): 89-99.
- [5] 王翠萍, 徐伟昌, 庞红顺. 榕树叶对铀吸附的研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(2): 19-20.
- [6] Iqbal M, Edyvean R G J. Biosorption of Lead, Copper and Zinc Ions on Loofa Sponge Immobilized Biomass of Phanerochaete Chrysosporium [J]. Miner Eng, 2004, 17(2): 217-223.
- [7] 中华人民共和国核工业部. EJ267. 3—84 铀矿石中铀的测定——三氯化钛还原/钒酸铵氧化滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1984.
- [8] 胡家骏, 周群英. 环境工程微生物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 38-50.
- [9] Esposito A, Pagnanelli F, Veglia F. pH-Related Equilibria Models for Biosorption in Single Metal Systems[J]. Chem Eng Sci, 2002, 57(3): 307-310.
- [10] Norton L, Baskaran K, Mckenzie T. Biosorption of Zinc From Aqueous Solutions Using Biosolids[J]. Adv Environ Res, 2004, 8(3): 629-635.