

电极-SBBR 处理含铜有机污水

项红珍^{1,2} 陈玉成^{1,2*} 陈庆华^{1,2} 郭玲³ 刘静⁴

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境重点实验室, 重庆 400716;
3. 山西农业大学信息学院, 山西 030800; 4. 四川晨泰工程管理咨询有限公司, 成都 610041)

摘要 采用电极-SBBR 系统去除 Cu^{2+} , 考察了电流强度 I_A 、竞争离子(阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和阳离子 Zn^{2+} 、 Pb^{2+})、初始含 Cu^{2+} 量及溶液 pH 值对除铜效果的影响。结果表明, 当电流强度为 40 mA 时 Cu^{2+} 去除率最高为 98%。投加阴(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^-)、阳(Zn^{2+} 、 Pb^{2+}) 离子均会引起出水 Cu^{2+} 浓度的增加, 且 Cl^- 和 Pb^{2+} 含量分别为 45 mg/L 和 30 mg/L 时对 Cu^{2+} 去除的影响更为显著。进水 Cu^{2+} 浓度为 30 mg/L 时, Cu^{2+} 去除率最高为 98.48%, 当进水 $\text{Cu}^{2+} \geq 70$ mg/L 时, 出水 Cu^{2+} 浓度不能达标。酸性(pH 4.0~4.5)与碱性(pH 9.0~10.0)条件均不利于 Cu^{2+} 的去除, 且酸性条件的负面影响更显著, 当 pH 为 4.5~7.5 时, Cu^{2+} 去除率最高为 97.78%。

关键词 电极 序批式生物膜反应器 铜

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)12-4383-05

Treatment of sewage containing copper by electrode-SBBR

Xiang Hongzhen^{1,2} Chen Yucheng^{1,2} Chen Qinghua^{1,2} Guo Ling³ Liu Jing⁴

(1. College of Resources & Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Chongqing Key Lab of Agricultural Resources & Environment, Chongqing 400716, China; 3. College of Information, Shanxi Agricultural University, Shanxi 030800, China; 4. Sichuan Chentai Project Management Consulting Co. Ltd., Chengdu 610041, China)

Abstract Electrode-SBBR system was used to investigate the effects of various factors on removal of copper ion such as current intensity (I_A), competing ions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- and Zn^{2+} , Pb^{2+}), the initial Cu^{2+} concentration and pH. Results showed that the removal rate of Cu^{2+} was up to 98% while the I_A was 40 mA. However, adding anions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) and cations (Zn^{2+} , Pb^{2+}) both increased the concentration of Cu^{2+} in effluent, and significant increases were observed while Cl^- and Pb^{2+} concentration were 45 mg/L and 30 mg/L, respectively. Additionally, with initial concentration of Cu^{2+} being 30 mg/L, the highest removal rate of Cu^{2+} was 98.48%; and concentration of Cu^{2+} in effluent failed to meet the standard while concentration of Cu^{2+} of influent exceeded 70 mg/L. Furthermore, the removal process was undermined both under acid (pH 4.0~4.5) and alkaline (pH 9.0~10.0) conditions, while the situation was worse in the former one. Under the condition of pH ranging from 4.5 to 7.5, removal rate of Cu^{2+} reached 97.78%.

Key words electrode; sequencing biofilm batch reactor; copper

随着电镀、冶金、电子等工业的发展,含铜废水的排放量越来越大,尤其是含铜有机污水的排放,由于目前的治理方法与技术有限,导致其对人体与环境健康造成危害^[1-3]。水体中的铜不能自然净化和被生物降解,当水体中的铜含量达 0.01 mg/L 时,会对水体的自净作用产生明显的抑制^[4],而且会通过生物富集作用通过水体进入人体,由于铜与人体某些组织亲和力大,结合后会抑制酶的活性,从而对人体产生毒害作用^[5,6]。含铜有机污水的处理方法一般有化学沉淀法、电解法、离子交换法、生物吸附法等^[7,8]。近年来研究较多的是用电解法和生物法除铜,但由于电解法只能处理量小、较低浓度的含铜废

水,生物法会产生大量污泥,造成污泥后续处理困难,产生二次污染等问题,从而限制了这 2 种方法在实际中的推广应用。本实验采用电极-SBBR 系统来处理含铜有机污水,该系统通过生物吸附与电沉积 2 种作用来除铜, SBBR 是在 SBR 基础上演变的技术

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2010BAD03B03); 重庆市科技攻关重点项目(CSTC, 2009AB7027)

收稿日期: 2011-08-16; **修订日期:** 2011-11-09

作者简介: 项红珍(1987~), 女, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制。E-mail: 546711058@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: chenycheng@swu.edu.cn

术^[9-11],经它处理后的污泥沉降性能好、量少、便于处理,利用它处理污水中的铜和有机物,能实现生物法与电解法的优势互补。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用污泥取自重庆市北碚污水处理厂(氧化沟工艺)曝气池中的活性污泥,按 $BOD_5:N:P=100:5:1$ 的比例,在自制的 SBBR 内驯化培养活性污泥,之后对含铜有机废水顺序进行微电流驯化和铜离子驯化。

实验所用含铜有机污水是由人工配制的,其中 Cu 含量为 $0 \sim 100$ mg/L, COD_{cr} 含量为 $150 \sim 500$ mg/L。

1.2 主要仪器

用有机玻璃制作的 SBBR 装置;软性填料采用聚乙烯硬脂塑料;阴、阳电极极板制作材料是石墨,极板间距为 $10 \sim 15$ cm;直流稳压电源(WYJ-II),其相关参数为 $U=0 \sim 30$ V; $I=0 \sim 5$ A。

1.3 实验方法

将除铜工艺的操作工序设定为:进水、曝气(通电)、厌氧或缺氧、出水、闲置。根据已有文献[4]采用此工序来除铜,得出水力停留时间 4.5 h(其中曝气 4.0 h、沉淀 0.5 h)为最优除铜条件。

2 结果与讨论

2.1 电流强度对除铜效果的影响

2.1.1 通电与否对除铜效果的影响

在最佳除铜条件下,使电极-SBBR 在通电与不通电条件下分别处理含铜有机污水,采用火焰原子吸收法测定出水 Cu^{2+} 的浓度,采用标准重铬酸钾法测定出水 COD 的浓度,结果见表 1。

表 1 通电对除铜、去除有机物效果的影响

Table 1 Effect of adding power on removal of copper and organic matter

	Cu			COD		
	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	平均去 除率(%)	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	平均去 除率(%)
通电	10	0.236	97.64	326.85	54.47	83.33
不通电	10	0.715	92.85	241.25	31.13	87.1

由表 1 可知,在通电或不通电条件下,出水 Cu^{2+} 和 COD 浓度均能达标。通电时, Cu^{2+} 去除率高达 97.64%,与未通电相比,提高约 5%,说明电解

作用能够除 Cu^{2+} 。而通电时 COD 的去除率略低于未通电时,由于本实验以除铜为主要目的,因此选择通电条件。

2.1.2 不同电流强度对除铜效果的影响

在最佳除铜条件下,进水 Cu^{2+} 、COD 浓度分别为 $15.387 \sim 425$ mg/L,溶液 pH $6.1 \sim 6.9$,设定外加电流分别为 10、40、70、100 和 150 mA,经电极-SBBR 系统处理后,测定出水 Cu^{2+} 、COD 的浓度。电流强度对除铜和 COD 效果的影响如图 1 和图 2 所示。

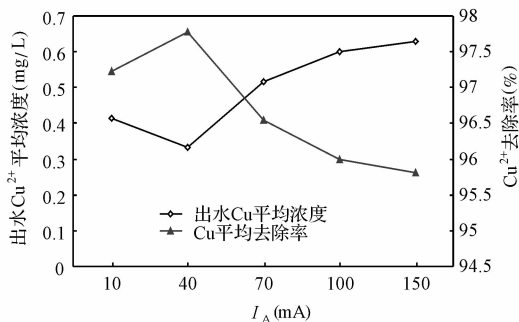


图 1 I_A 对 Cu^{2+} 去除效果的影响

Fig. 1 Effect of I_A on removal of Cu^{2+}

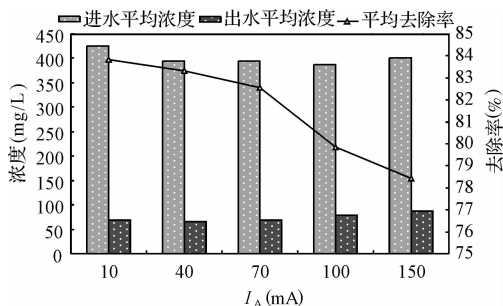


图 2 I_A 对 COD 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of I_A on removal of COD

由图 1 和图 2 可知, I_A 在 $10 \sim 150$ mA 范围内,出水 Cu^{2+} 浓度达城市污水排放标准 (1.0 mg/L), COD 浓度达到城市污水一级排放标准 (100 mg/L) 随 I_A 增加 COD 去除率逐渐下降,说明电流过大会影响微生物降解有机物过程的进行。由图 1 可知,在 $10 \sim 40$ mA 内,随 I_A 增加 Cu^{2+} 去除率逐渐升高, I_A 增至 40 mA 时 Cu^{2+} 去除率高达 98%,在 $40 \sim 150$ mA 内,随着 I_A 增加 Cu^{2+} 去除率逐渐下降至 95.81%,由此得 40 mA 为最佳 I_A 。随着 Cu^{2+} 在阴极沉积,扩散过程成为电沉积反应的限制因素,溶液中 Cu^{2+} 浓度迅速减小,铜的电极电位会下降至接近氢的电极电位,此时会发生析氢反应,该副反应会阻碍 Cu^{2+}

的电沉积,从而降低 Cu^{2+} 的电沉积效率^[12,13]。

2.2 竞争离子对除铜效果的影响

2.2.1 阴离子的影响

在最佳除铜条件及最佳 I_A 下,进水 Cu^{2+} 浓度为 15 mg/L,溶液 pH 6.2 ~ 6.7。在通电的 SBBR 内,投加不同浓度梯度(0、15、30、45 mg/L)下的 3 种阴离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^-),经处理后,测定出水 Cu^{2+} 浓度,其对除铜效果的影响如图 3 所示。

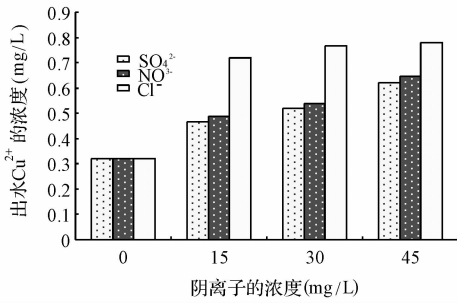


图 3 阴离子对出水 Cu^{2+} 浓度的影响

Fig. 3 Effect of anion on effluent concentration of Cu^{2+}

由图 3 可知,投加阴离子后出水 Cu^{2+} 浓度升高。由于阴离子与微生物竞争吸附 Cu^{2+} 造成其吸附量下降,阴离子与 Cu^{2+} 结合力越强,其阻止微生物吸附 Cu^{2+} 能力越大。阴离子投加后出水 Cu^{2+} 浓度变化最明显的是 Cl^- , Cl^- 与铜反应生成不溶性 CuCl 薄膜覆盖在电极表面限制了铜的沉积^[14]。

2.2.2 阳离子的影响

在最佳除铜条件及最佳 I_A 下,进水 Cu^{2+} 和 COD 浓度分别为 15 mg/L 和 298 ~ 384 mg/L, pH 6.4 ~ 7.0。在通电的 SBBR 内投加在不同浓度梯度(0、10、20 和 30 mg/L)的阳离子(Zn^{2+} 、 Pb^{2+}),经处理后,测定出水 Cu^{2+} 和 COD 浓度,其对除铜结果的影响如图 4 所示。

由图 4 可知,投加 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 后,出水 Cu^{2+} 和 COD 浓度明显升高,当其投加量增至 30 mg/L 时,出水 COD 已超过 100 mg/L,不能达标。由于溶液中的阳离子会竞争并占据微生物的活性位点,从而减少其对 Cu^{2+} 的吸附量^[15],重金属离子 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 会抑制微生物的活性,阻碍其降解有机物的正常进行^[16]。

2.3 初始 Cu^{2+} 浓度对除铜效果的影响

在最佳除铜条件及最佳 I_A 下,进水 COD 浓度 305 ~ 400 mg/L, pH 6.0 ~ 6.7。在通电的 SBBR 内,设定初始 Cu^{2+} 浓度分别为 10、13、15、30、50、70 和

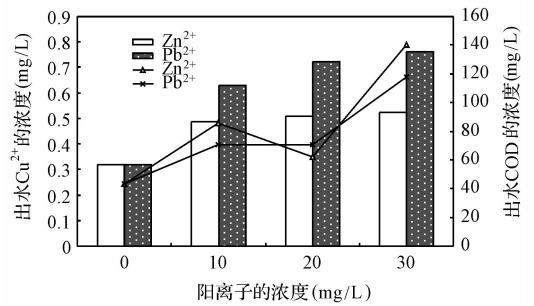


图 4 阳离子对出水 Cu^{2+} 、COD 浓度的影响

Fig. 4 Effect of anion on effluent concentration of Cu^{2+} and COD

100 mg/L,经处理后,测定出水 Cu^{2+} 浓度,其对除铜的影响如图 5 所示。

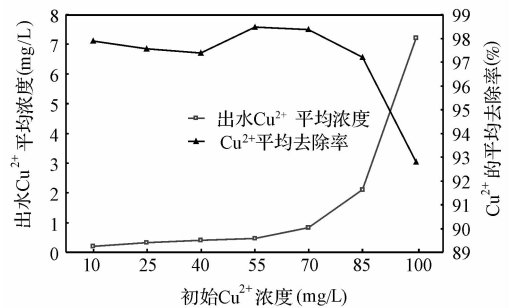


图 5 初始 Cu^{2+} 浓度对出水 Cu^{2+} 浓度的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration of Cu^{2+} on effluent concentration of Cu^{2+}

由图 5 可知,初始 Cu^{2+} 浓度在 10 ~ 15 mg/L 范围内, Cu^{2+} 去除率变化很小,在 30 mg/L 时 Cu^{2+} 的去除率达最大值 98.48%,此后随着初始 Cu^{2+} 浓度的增加, Cu^{2+} 去除率逐渐降低,当增至 70 mg/L 时,出水 Cu^{2+} 浓度已超过排放标准。定量的微生物对重金属离子的吸附量有限,随着 Cu^{2+} 浓度的升高,其吸附位点被不断占据,直至达到饱和状态,若再增加 Cu^{2+} 浓度只会造成出水水质恶化。

2.4 溶液 pH 值对除铜效果的影响

在最佳除铜条件及最佳 I_A 下,进水 Cu^{2+} 和 COD 浓度分别为 15、375 ~ 389 mg/L,进水 pH 用 NaHCO_3 、 NaOH 、稀 HCl 调节控制在 4 个范围:①pH 4.0 ~ 4.5,②pH 4.5 ~ 7.5,③pH 8.0 ~ 9.0,④pH 9.0 ~ 10.0,经处理后,测定出水 Cu^{2+} 、COD 浓度。不同进水 pH 对出水 Cu^{2+} 、COD 浓度的影响如图 6 所示。

由图 6 可知,在 pH 4.0 ~ 4.5, Cu^{2+} 和 COD 的

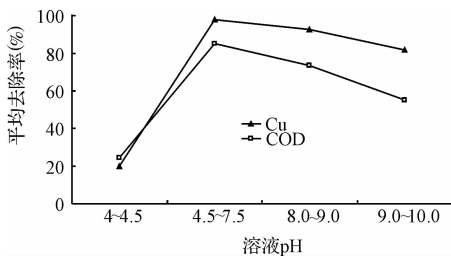


图6 浓液 pH 对 Cu^{2+} 、COD 去除效果的影响

Fig.6 Effect of pH value on removal of Cu^{2+} , COD

去除率分别仅为 19.72% 和 24.46%，而在 pH 4.5 ~ 7.5, Cu^{2+} 和 COD 的去除率均达最大值 95.48% 和 85.06%，此后随 pH 升高, Cu^{2+} 和 COD 的去除率缓慢下降, 直到降至 pH 9.0 ~ 10.0 时的 81.86% 和 55.08%。

当 pH 较低时, 溶液中大量 H_3O^+ 会阻碍重金属离子靠近细胞, pH 升高有利于离子接近并吸附在细胞表面, 增强微生物体内酶的活性, 从而提高微生物对重金属离子的吸附率。但 pH 过高 (>9.0), Cu^{2+} 易发生水解沉淀附着在电极、生物膜表面, 造成阴极板表面钝化, 影响电沉积效率, 附着在生物膜上的沉淀物会影响生物吸附位点活性^[2]。由于酸性或碱性环境不利于细菌和原生动物的生长, 尤其是酸性环境不利于菌胶团生长, 从而降低微生物降解有机物的能力。

3 结论

(1) 尽管不通电条件下, 出水 Cu^{2+} 和 COD 浓度均能达标, 但通电条件下, Cu^{2+} 去除率得到提高。实验得出当 I_A 为 40 mA 时, Cu^{2+} 去除率最大约 98%。

(2) 投加阴、阳离子均会引起出水 Cu^{2+} 浓度的增加, 其中尤以 Cl^- (45 mg/L)、 Pb^{2+} (30 mg/L) 对 Cu^{2+} 去除的影响最为显著。

(3) 初始 Cu^{2+} 浓度会影响出水 Cu^{2+} 浓度, 当进水 $\text{Cu}^{2+} \geq 70$ mg/L, 出水 Cu^{2+} 浓度已不能达标。

(4) 强酸、强碱性条件均不利于除 Cu^{2+} , 当 pH 为 4.5 ~ 7.5 时, Cu^{2+} 去除率最高为 97.78%。

参考文献

- [1] McKay G., Ho Y. S., Ng J. C. P. Biosorption of copper from waste waters: A review. *Sep. Purif. Methods*, **1999**, 28(1):87-125
- [2] Manju G. N., Raji C., Anirudhan T. S. Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water. *Water Res.*, **1998**, 32(10):3062-3070
- [3] Gupta V. K. Equilibrium uptake sorption, dynamics process, development, column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37(1):192-202
- [4] 郭玲. 电极-SBBR 对污水 N 与 Cu 的去除效应研究. 重庆: 西南大学硕士学位论文, **2007**
Guo Ling. Removal effects of nitrogen and copper in sewage by electrode-SBBR. Chongqing: Master's Degree Thesis of Southwest University, **2007** (in Chinese)
- [5] 郭仁东, 吴昊, 张晓颖. 高浓度含铜废水处理方法的研究. *当代化工*, **2004**, 33(5):280-282
Guo Rendong, Wu Hao, Zhang Xiaoying. Research of treatment method to high thickness containing copper ion wastewater. *Contemporary Chemical Industry*, **2004**, 33(5):280-282 (in Chinese)
- [6] 李小燕. 酸性含铜废水处理的试验研究. *铀矿冶*, **2009**, 28(3):158-160
Li Xiaoyan. Treatment of acidic copper-containing wastewater using processed eggshells. *Uranium Mining and Metallurgy*, **2009**, 28(3):158-160 (in Chinese)
- [7] 李博, 刘述平. 含铜废水的处理技术及研究进展. *矿产综合利用*, **2008**, (5):33-36
Li Bo, Liu Shuping. The technologies for treating wastewater containing copper and research progress. *Multi-purpose Utilization of Mineral Resources*, **2008**, (5):33-36 (in Chinese)
- [8] 宋春丽, 陈兆文, 范海明, 等. 含铜废水处理技术综述. *舰船防化*, **2008**, (2):22-25
Song Chunli, Chen Zhaowen, Fan Haiming, et al. Review of copper wastewater treatment technologies. *Chemical Defence on Ships*, **2008**, (2):22-25 (in Chinese)
- [9] 郭玲, 刘静, 陈玉成. SBBR 脱氮工艺研究. *西南给排水*, **2007**, 29(6):13-16
- [10] 李阳, 刘江国, 陈玉成, 等. 电流对污水 SBBR 系统脱氮效能的影响. *三峡环境与生态*, **2010**, 32(6):5-8
Li Yang, Liu Jiangguo, Chen Yucheng, et al. The effect of current on denitrification efficiency in sequencing batch biofilm reactor. *Environment and Ecology in the Three Gorges*, **2010**, 32(6):5-8 (in Chinese)
- [11] 刘静. 电极-SBBR 法对城市污水的反硝化脱氮研究. 重庆: 西南大学硕士学位论文, **2007**
Liu Jing. Denitrification of municipal sewage by electrode-SBBR. Chongqing: Master's Degree Thesis of Southwest University, **2007** (in Chinese)
- [12] 姜力强, 郑精武, 刘昊, 等. 电解法处理含铜废水工

- 艺研究. 水处理技术, **2004**, 30(3):152-155
- Jiang Liqiang, Zheng Jingwu, Liu Hao, et al. Treatment of CN^- and Cu^+ containing wastewater by electrolysis. Technology of Water Treatment, **2004**, 30(3):152-155 (in Chinese)
- [13] 郝学奎, 王三反. 扩展阴极法处理含铜废水的研究. 工业用水与废水, **2002**, 33(5):24-25
- Hao Xuekui, Wang Sanfan. Treatment of Cu^{2+} bearing wastewater by extended cathode method. Industrial Water & Wastewater, **2002**, 33(5):24-25 (in Chinese)
- [14] 刘烈炜, 吴曲勇, 卢波兰, 等. 氯离子对酸性镀铜电沉积的影响. 电镀与环保, **2004**, 24(5):7-9
- Liu Liewei, Wu Qu Yong, Lu Bolan, et al. Effects of chloride ions on acid copper electrodeposition. Electroplating & Pollution Control, **2004**, 24(5):7-9 (in Chinese)
- [15] 吴涓, 李清彪, 邓旭, 等. 白腐真菌吸附 Pb 的研究. 微生物学报, **1999**, 39(1):87-90
- Wu Juan, Li Qingbiao, Deng Xu, et al. Studies on biosorption of Pb^{2+} by phanerochaete chrysosporium. Acta Microbiologica Sinica, **1999**, 39(1):87-90 (in Chinese)
- [16] Mittal S. K., Ratra R. K. Toxic effect of metal ions on biochemical oxygen demand. Wat. Res., **2000**, 34(1):147-152