

好氧颗粒污泥对钇离子的吸附-解吸性能

曾敏静¹, 程媛媛¹, 曾玉¹, 李正昊¹, 吴俊峰², 龙焙^{1*}

(1. 江西理工大学 土木与测绘工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 河南省水体污染防治与修复重点实验室, 河南 平顶山 467036)

摘要: 探究了好氧颗粒污泥 (AGS) 对钇离子 (Y^{3+}) 的吸附-解吸效果。相比于搅拌及振荡, 曝气混合下 AGS 具有更好的 Y^{3+} 吸附效果, 80% 以上的吸附在前 10 min 完成。当初始 Y^{3+} 质量浓度 ≤ 50 mg/L 时, AGS 能完全吸附废水中 Y^{3+} 。 H^+ 、 Na^+ 和 Pb^{2+} 会与 Y^{3+} 竞争 AGS 上的吸附位点, 导致吸附率减小。0.6~1.0 mm 的 AGS 吸附量最大, 经过人工破碎后, 2.4~3.0 mm 的 AGS 吸附量增大约 15%。AGS 对 Y^{3+} 吸附动力学符合伪二级动力学模型 ($R^2=0.99$), 表明化学吸附起主导作用, 颗粒内扩散是影响吸附速率的主要因素。AGS 对 Y^{3+} 吸附热力学符合 Langmuir 模型 ($R^2=0.9849$), 表明吸附过程是一个单分子层吸附过程, 拟合得到最大吸附量为 24.39 mg/g MLSS (MLSS 为污泥)。XPS 表征发现, 参与吸附官能团有酯基、羧基、氨基, 同时 Y^{3+} 与 K^+ 进行离子交换。 HNO_3 的单次解吸率 (99.8%) 明显高于 NH_4Cl (63.2%), 但 5 次吸附-解吸循环后, HNO_3 解吸率降至 10%, NH_4Cl 解吸率仍维持在 50%。

关键词: 好氧颗粒污泥; 钇离子 (Y^{3+}); 吸附; 解吸附; 吸附机理; 水处理技术

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 08-1690-09

Adsorption-desorption performances of aerobic granular sludge for yttrium ion

ZENG Minjing¹, CHENG Yuanyuan¹, ZENG Yu¹, LI Zhenghao¹, WU Junfeng², LONG Bei^{1*}

(1. School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. Henan Province Key Laboratory of Water Pollution Control and Rehabilitation Technology, Pingdingshan 467036, Henan, China)

Abstract: The adsorption-desorption performances of aerobic granular sludge (AGS) for yttrium ion (Y^{3+}) under different reaction conditions were investigated, of which adsorption effect under aeration, with more than 80% of Y^{3+} adsorbed in the first 10 min, was higher than that under agitation and oscillation conditions. It was also found that AGS could adsorb all Y^{3+} from wastewater when the initial mass concentration of Y^{3+} was less than or equal 50 mg/L. However, adsorption efficiency would decrease due to competition for the adsorption sites on AGS by H^+ , Na^+ and Pb^{2+} . Moreover, AGS with particle size of 0.6~1.0 mm exhibited maximum adsorption capacity while that in 2.4~3.0 mm, when crushed manually, showed an increase of about 15% in adsorption capacity. The adsorption kinetics of AGS to Y^{3+} was fitted to the pseudo-second-order model ($R^2=0.99$), indicating that chemisorption played a dominant role with intra-particle diffusion the main factor affecting the adsorption rate. The thermodynamics of adsorption of AGS to Y^{3+} was consistent with Langmuir model ($R^2=0.9849$), showing that the adsorption process was a monolayer adsorption process with the fitted maximum adsorption capacity 24.39 mg/g MLSS (MLSS represents sludge). Meanwhile, XPS characterization displayed that the functional groups contributing to the adsorption were mainly ester group, carboxyl group and amino group as well as ion exchange between Y^{3+} and K^+ . For desorption, the single desorption efficiency of HNO_3 (99.8%) was significantly higher than that

收稿日期: 2022-03-03; 定用日期: 2022-05-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220179

基金项目: 国家自然科学基金 (52060007); 江西省教育厅科技项目 (GJJ190502); 江西理工大学研究生创新专项资金项目 (XY2021-S024); 江西省大学生创新训练计划项目 (S202110407051); 河南省水体污染防治与修复重点实验室开放基金 (CJSP2021004)

作者简介: 曾敏静 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 836298052@qq.com. 联系人: 龙焙 (1986—), 男, 副教授, E-mail: 17770132146@189.cn.

of NH_4Cl (63.2%). However, after five cycles of adsorption-desorption, the desorption efficiency of HNO_3 decreased to 10%, while that of NH_4Cl remained at 50%.

Key words: aerobic granular sludge; yttrium ion; adsorption; desorption; adsorption mechanism; water treatment technology

吸附法^[1]由于操作简单、效率高等优点在水处理中被广泛应用。除活性炭、硅胶等吸附剂外,生物吸附剂由于原料丰富、成本低而获得众多研究者青睐。其中,生物污泥因既能去除碳、氮、磷等污染物,又可吸附废水中的重金属而备受关注。

好氧颗粒污泥(AGS)是一种极具发展前景的废水生物处理技术^[2],具有结构致密、沉降速度快、耐毒性高等优点^[3]。得益于这些优点,AGS已被用于多种重金属离子的吸附,如 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等,并表现出一定的吸附量(172.7、59.6、164.5 mg/g MLSS)^[4]。LI等^[5]利用AGS吸附 Ni^{2+} (最大吸附量为65.77 mg/g MLSS),胞外聚合物(EPS)贡献了25%的吸附率。李晓佳等^[6]发现,AGS在前20 min就完成对 Pb^{2+} 的吸附,表明该吸附是一个快速吸附过程。AGS吸附重金属涉及多种机制,主要是官能团吸附,AGS表面的一OH、一COO—基团^[7]能与废水中的重金属离子结合形成稳定的络合物。另外,胞外重金属还能与胞内 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等^[8]进行交换从而去除。可见,AGS在吸附重金属方面具有明显优势。实际工程中常见多种重金属离子共存体系,会相互影响吸附效果。一般来说,共存体系中吸附量低于单种离子吸附量,江孟等^[9]发现,共存时AGS的吸附量排序为 $\text{Pb}^{2+}>\text{Cu}^{2+}>\text{Cd}^{2+}$ 。但关于钇离子与其他重金属的竞争吸附研究还较少,AGS对钇离子的吸附选择性尚未可知。

解吸与再吸附能力是衡量吸附剂应用潜力的重要指标。目前研究多关注AGS吸附重金属离子性能,对于吸附饱和AGS的解吸-再吸附研究较少。 CaCl_2 、 HNO_3 和 HCl 等解吸剂具有较好的效果。李姝等^[10]发现, CaCl_2 、 HNO_3 和 HCl 3种解吸剂均可回收95%以上的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Cd^{2+} 。HUANG等^[11]利用磁化改性制备了一种新型氨基功能化的AGS,其对 Pb^{2+} 的最大吸附量为127 mg/g MLSS,经历5个吸附-解吸附循环后, Pb^{2+} 去除率仍高达88%。吸附剂的解吸主要是利用酸、碱、金属盐等解吸剂将吸附的重金属离子交换出来^[12]。可以预见的是,解吸过程不可避免地会对AGS稳定性造成冲击,且一些解吸剂会引入新的污染。因此,探索高效AGS多次吸附-解吸工艺具有较好的工程应用价值。

赣南离子型稀土在开采过程中和废弃后会产生大量尾水^[13],这些尾水呈弱酸性($\text{pH}=5\sim 6$),主要

污染物为氨氮(质量浓度为100~150 mg/L)^[14]、稀土金属及其他伴生离子^[15],已成为区域水环境重要污染物输入源。赖城等^[16]发现,稀土矿山尾水中残留的稀土离子质量浓度在11.91~126.39 mg/L, Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 所占比例高达20%~60%。《稀土工业污染物排放标准 GB26451—2011》规定,稀土元素总质量浓度不应高于1.0 mg/L。稀土矿山废水中稀土元素回收的关键是其分离与富集。钟宜航等^[1]利用蒙脱石吸附重金属 Y^{3+} ,拟合得到最大吸附量可达0.39 mmol/g。魏斌等^[17]利用黏土矿物吸附 La^{3+} 、 Nd^{3+} 元素,发现吸附性能排序为:膨润土>凹凸棒石>高岭土,最大吸附量为40 $\mu\text{mol/g}$ 。目前相关研究主要是采用惰性吸附剂富集尾水中稀土离子,利用生物吸附剂实现富集的研究还较少。AGS表面丰富的化学官能团为稀土离子的回收提供了一种新思路,在无机高氨氮废水脱氮研究的基础上^[18],本研究考察了AGS对稀土元素钇离子的吸附-解吸效果,以期对稀土矿山废水的治理提供技术借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化铵(NH_4Cl),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;硝酸(HNO_3)、硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl),西陇科学股份有限公司;六水合硝酸钇 $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,上海麦克林生化科技有限公司。

ACO-010电磁式空气泵,广州市蓝宝水族科技有限公司;MLA650F扫描电子显微镜(SEM),美国FEM公司;Thermo Scientific K-Alpha X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Scientific公司;Avio200电感耦合等离子体发射光谱仪,珀金埃尔默上海有限公司。

1.2 吸附剂与吸附质的制备

吸附剂:AGS泥水混合液取自实验室序批式反应器(SBR),颜色呈褐色,具有致密的结构,污泥沉降比($\text{SV}_{30}/\text{SV}_5$, SV_{30} 为静置沉淀30 min时污泥沉降体积, SV_5 为静置沉淀5 min时污泥沉降体积)为0.96,污泥容积指数(SVI)为40.3 mL/g,平均粒径1.33 mm,颗粒化率为91%,污泥的比耗氧速率(SOUR)为44.9 mg $\text{O}_2/(\text{g MLSS}\cdot\text{h})$,胞外聚合物

(EPS) 含量为 25.3 mg/g MLSS, 蛋白质 (PN) / 多糖 (PS) 质量比为 0.83。取 AGS 泥水混合液, 静置 10 min 后去除上清液并收集 AGS, 去离子水清洗 3 次去除表面离子制得吸附剂。

吸附质: 分别称取 4.308 g $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 1.599 g $Pb(NO_3)_2$, 用蒸馏水溶解定容至 1 L, 获得质量浓度 1000 mg/L 的 Y^{3+} 母液和 Pb^{2+} 母液, 依据实验要求稀释后使用。pH 由 1 mol/L NaOH 和 1 mol/L HNO_3 调节, 不同盐度废水由 NaCl 配制而成, 解吸液分别由 1 mol/L HNO_3 、 NH_4Cl 配制而成。

1.3 吸附-解吸条件

实验在 500 mL 烧杯中进行。取 SBR 中 AGS 泥水混合液, 静置 10 min 后去除上清液并收集 AGS, 用去离子水清洗 3 次以去除表面离子, 加入配制好的 Y^{3+} 溶液进行吸附实验。设置反应条件: 曝气量 1.5 L/min, 磁力搅拌速度 100 r/min, 振荡速度 100 r/min, 温度 25 °C, MLSS 质量浓度 4300 mg/L, 其余条件设计见表 1。吸附反应结束后, 除去上清液, 取 AGS 加入配制好的解吸液, 在曝气条件下进行解吸实验。实验结果为 3 次平行实验均值。

表 1 实验条件
Table 1 Reaction conditions

序号	变量	混合方式	初始 Y^{3+} 质量浓度 / (mg/L)	pH	盐度 (NaCl 质量分数) / %	Pb^{2+} 质量浓度 / (mg/L)	粒径 / mm
1	混合方式	曝气	100	4.5	0	0	不控制
2	混合方式	搅拌	100	4.5	0	0	不控制
3	混合方式	振荡	100	4.5	0	0	不控制
4	Y^{3+}	曝气	25	4.5	0	0	不控制
5	Y^{3+}	曝气	50	4.5	0	0	不控制
6	Y^{3+}	曝气	100	4.5	0	0	不控制
7	Y^{3+}	曝气	300	4.5	0	0	不控制
8	Y^{3+}	曝气	500	4.5	0	0	不控制
9	Y^{3+}	曝气	700	4.5	0	0	不控制
10	Y^{3+}	曝气	900	4.5	0	0	不控制
11	pH	曝气	100	3.0	0	0	不控制
12	pH	曝气	100	3.5	0	0	不控制
13	pH	曝气	100	4.0	0	0	不控制
14	pH	曝气	100	4.5	0	0	不控制
15	pH	曝气	100	5.0	0	0	不控制
16	pH	曝气	100	5.5	0	0	不控制
17	盐度	曝气	100	4.5	0	0	不控制
18	盐度	曝气	100	4.5	0.5	0	不控制
19	盐度	曝气	100	4.5	1.0	0	不控制
20	盐度	曝气	100	4.5	1.5	0	不控制
21	盐度	曝气	100	4.5	2.0	0	不控制
22	盐度	曝气	100	4.5	2.5	0	不控制
23	Pb^{2+}	曝气	100	4.5	0	0	不控制
24	Pb^{2+}	曝气	100	4.5	0	100	不控制
25	Pb^{2+}	曝气	100	4.5	0	200	不控制
26	Pb^{2+}	曝气	100	4.5	0	300	不控制
27	Pb^{2+}	曝气	100	4.5	0	400	不控制
28	Pb^{2+}	曝气	100	4.5	0	500	不控制
29	粒径	曝气	100	4.5	0	0	<0.3
30	粒径	曝气	100	4.5	0	0	0.3~0.6
31	粒径	曝气	100	4.5	0	0	0.6~1.0
32	粒径	曝气	100	4.5	0	0	1.0~1.4
33	粒径	曝气	100	4.5	0	0	1.4~2.0
34	粒径	曝气	100	4.5	0	0	2.0~2.4
35	粒径	曝气	100	4.5	0	0	2.4~3.0

1.4 测试方法

通过标准筛实现 AGS 粒径分级。反应结束后静置 10 min 收集锥形瓶内上清液, 并用 0.45 μm 的水系滤膜过滤, 采用 ICP 测定 Pb²⁺ 及 Y³⁺ 浓度。采用冷冻干燥法制作 SEM 样品: 将 AGS 清洗 3 次, 质量分数 2.5% 的戊二醛水溶液固定 24 h, 依次在体积分数 50%、70%、80%、90%、95% 和 100% 的乙醇水溶液中脱水, 然后用叔丁醇清洗 3 次, 将 AGS 冷冻 (4 °C) 后真空干燥 (室温) 6 h 获得样品。灼烧消解法提取污泥中 Y³⁺, 参考 POKHREL 等^[19] 实验方法, 将吸附后的污泥在 600 °C 焚烧 2 h, 取灰分在 0.5 mol/L HNO₃ 中搅拌 24 h 后静置, 取上清液进行 Y³⁺ 浓度测定。

吸附率和解吸率计算公式如式 (1) 及式 (2) 所示。

$$\text{吸附率}/\% = \frac{\rho_1 - \rho_{\text{出水浓度}}}{\rho_1} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{解吸率}/\% = \frac{\rho_{\text{出水浓度}}}{\rho_1} \times 100 \quad (2)$$

式中: $\rho_{\text{出水浓度}}$ 为吸附或解吸附反应结束之后的 Y³⁺ 质量浓度, mg/L; ρ_1 为 Y³⁺ 初始质量浓度, 在因素影响实验中 ρ_1 为 100 mg/L, 在吸附-解吸附实验中 ρ_1 为 50 mg/L。

Webber-Morris 方程用于分析吸附过程的 3 个阶段: 外边界层扩散、颗粒内扩散及扩散平衡阶段^[20]。吸附常数 R 计算公式见式 (3)。

$$R/\% = \frac{C}{Q_t} \times 100 \quad (3)$$

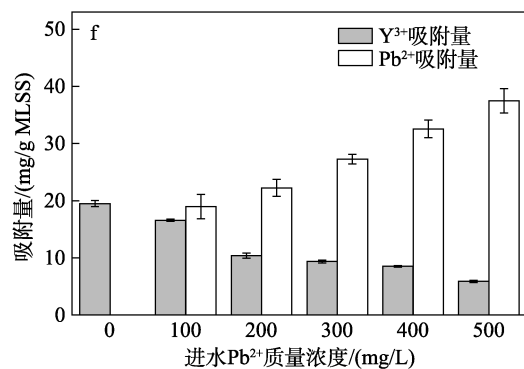
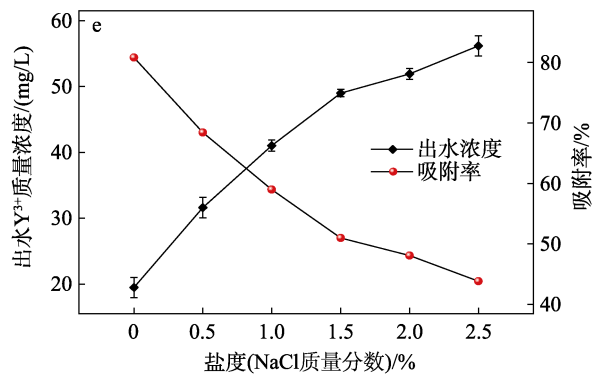
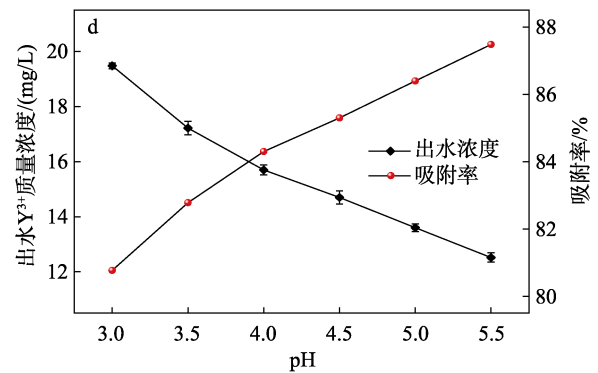
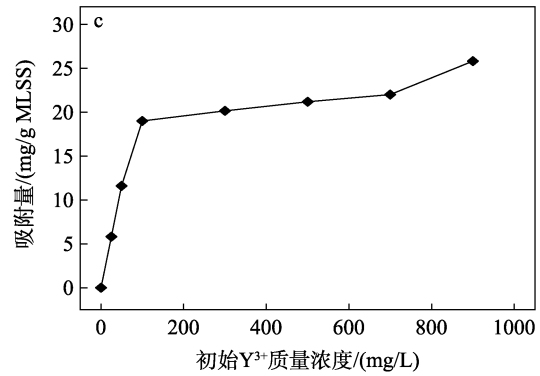
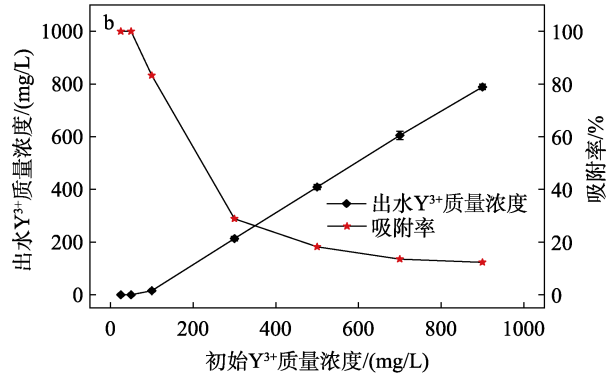
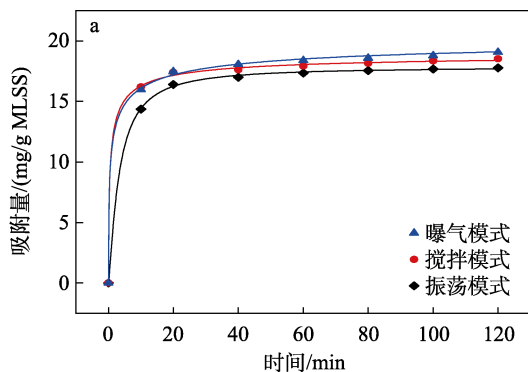
式中: C 为 Webber-Morris 方程拟合截距; Q_t 为在 t 时刻的吸附量 (mg/g MLSS)。

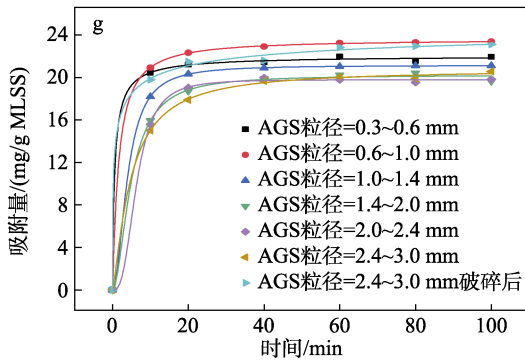
2 结果与讨论

2.1 单因素对吸附效果影响

2.1.1 混合方式

混合方式对吸附过程的影响见图 1a。





a—混合方式；b、c—初始 Y^{3+} 质量浓度；d—pH；e—盐度；f—共存离子 Pb^{2+} ；g—粒径

图 1 单因素对吸附效果影响

Fig. 1 Effects of single factor on adsorption effect

由图 1a 可知, 3 种混合方式均在 40 min 后趋于吸附平衡。其中, 曝气、搅拌的吸附速率(前 10 min 吸附曲线斜率)较快, 振荡模式的吸附速率略慢。曝气模式的吸附量最大(19.0 mg/g MLSS), 搅拌模式次之, 振荡模式的吸附量最小(17.5 mg/g MLSS)。可见, 曝气相比于搅拌与振荡具有更大的吸附量和更快的吸附速率。推测原因是, 曝气模式下 AGS 和 Y^{3+} 的接触效率最高, 故后续实验均在曝气模式下进行。

2.1.2 初始 Y^{3+} 质量浓度

初始 Y^{3+} 质量浓度对吸附过程的影响见图 1b; 对吸附量的影响见图 1c。由图 1b 可知, 当初始 Y^{3+} 质量浓度 ≤ 50 mg/L 时, 出水 Y^{3+} 质量浓度接近 0, 吸附率趋近 100%。当初始 Y^{3+} 质量浓度 > 100 mg/L 后, 随着初始 Y^{3+} 质量浓度的增大, 出水 Y^{3+} 质量浓度逐渐升高, 吸附率不断减小。推测原因是, AGS 上的吸附位点有限, 初始 Y^{3+} 质量浓度超出 AGS 的吸附容量后, 吸附率开始下降。吸附量随着初始 Y^{3+} 质量浓度(0~100 mg/L)(图 1c)的增大迅速上升, 此后增大趋势变缓。推测是高质量浓度 Y^{3+} 增大了传质驱动力, 克服了固液相之间的阻力, 故初始 Y^{3+} 质量浓度 > 100 mg/L 后, 仍能提高部分吸附量, 这与 AKPOMIE 等^[21]的研究结果一致。

2.1.3 溶液 pH 的影响

溶液 pH 对吸附过程的影响见图 1d。由图 1d 可知, 随着 pH 增大, 出水 Y^{3+} 质量浓度逐渐减小, 吸附率逐渐提高。推测变化的原因是, 低 pH 溶液中会有更多的 H^+ 与 Y^{3+} 争夺吸附位点, 同时 H^+ 占据表面活性位点后使 AGS 质子化带正电, 与溶液中 Y^{3+} 之间存在静电斥力, 从而吸附率较低, 这与 AHMED 等^[22]的研究结果一致。另一方面, 随着 pH 的增大, Y^{3+} 易发生水解, 生成沉淀物吸附在 AGS 表面, 从而提高吸附率。

2.1.4 盐度的影响

盐度对吸附过程的影响见图 1e。由图 1e 可知,

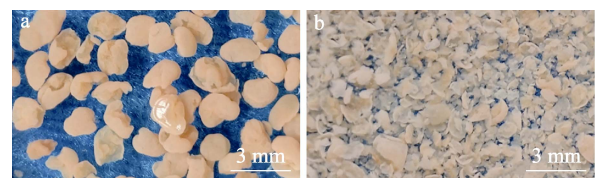
随着盐度的增大, 出水 Y^{3+} 质量浓度显著上升, 吸附率明显减小。推测是 NaCl 加入到溶液后, Na^+ 会中和污泥表面的负电荷, 相当于 Na^+ 与 Y^{3+} 存在竞争吸附, 这与张彦灼等^[23]观察到的现象一致。即随着盐度的增大, 离子竞争作用增强, 从而导致吸附率下降。

2.1.5 共存离子 Pb^{2+} 的影响

共存 Pb^{2+} 对吸附过程的影响见图 1f。由图 1f 可知, 随着进水 Pb^{2+} 质量浓度的增大, AGS 对 Pb^{2+} 的吸附量逐渐增大, 但 AGS 对 Y^{3+} 的吸附量明显减小。可见, Pb^{2+} 的共存会显著减少 Y^{3+} 的吸附量, 故推测两种阳离子存在竞争吸附, Y^{3+} 和 Pb^{2+} 存在共同吸附位点。另外, AGS 对 Pb^{2+} 具有更大的吸附量, 推测是因为可吸附 Pb^{2+} 的位点更多, 或是因为 Pb^{2+} 具有更大的相对原子质量所致。基于稀土矿山废水复杂的重金属离子共存体系, 后续研究中还应考虑钇与 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等其他金属离子的竞争吸附。

2.1.6 粒径对吸附的影响

AGS 粒径对吸附过程的影响见图 1g。由图 1g 可知, 不同粒径的 AGS 对 Y^{3+} 的吸附性能和吸附速率存在明显差距。小粒径 AGS (0.3~0.6 mm、0.6~1.0 mm) 具有更大的吸附量(21.94、23.38 mg/g MLSS)和更快的吸附速率。随着粒径的增大, 吸附量和吸附速率均会下降。基于此, 采用人工碾压的方式将大粒径 AGS (2.4~3.0 mm) 破碎成小粒径 AGS (图 2), 碾压后的粒径分布见表 2。



a—破碎前；b—破碎后

图 2 AGS 形貌

Fig. 2 Morphology of AGS

表 2 破碎后 AGS 的粒径分布

Table 2 Particle size distribution of AGS after crushing

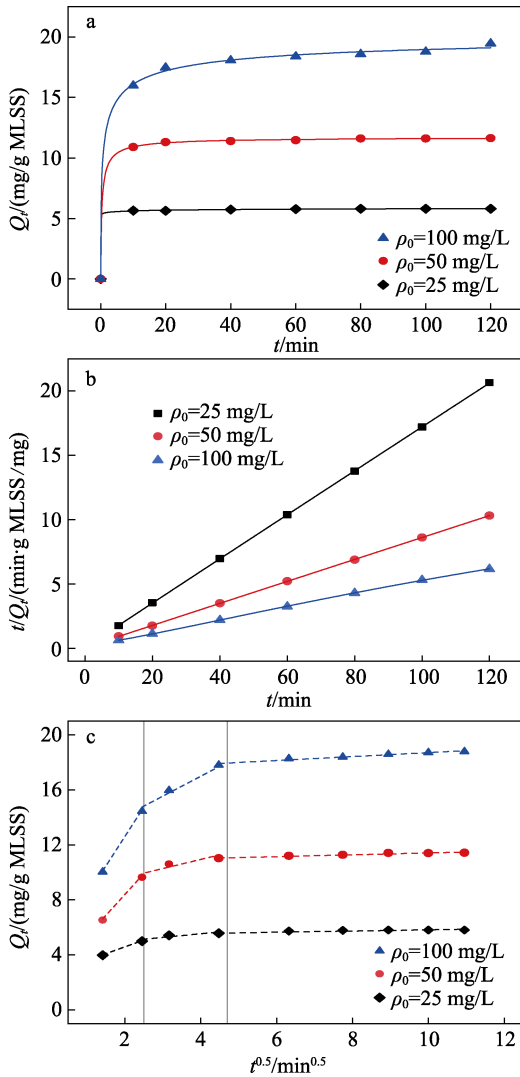
粒径/mm	占比/%
<0.3	3.01
0.3~0.6	16.86
0.6~1.0	31.63
1.0~1.4	27.19
1.4~2.0	14.25
2.0~2.4	3.53
2.4~3.0	3.53

由表 2 可知, 碾压破碎后的 AGS 粒径主要分布在 0.6~1.4 mm 之间。碾压后的 AGS 吸附量由碾压前的 20.16 mg/g MLSS 提升至 23.11 mg/g MLSS(提

升量约为 15%), 并且吸附速率提升至与 0.6~1.0 mm AGS 相当。可见, 碾压破碎法是提升大粒径 AGS 吸附能力的有效手段, 推测原因可能为小粒径吸附剂具有更大的比表面积, 因而具有更高吸附能力, 这与冉艳等^[24]的研究结果一致。

2.2 吸附动力学

在曝气混合、pH=4、不添加盐和其余重金属离子条件下进行动力学、热力学实验, 结果见图 3。



a—吸附曲线; b—伪二级动力学拟合; c—Webber-Morris 动力学拟合

图 3 吸附动力学拟合

Fig. 3 Adsorption kinetics fittings

初始 Y^{3+} 质量浓度 (ρ_0) 为 25、50 mg/L 时基本在 0~10 min 就完成了吸附, 初始 Y^{3+} 质量浓度为 100 mg/L 时需 40 min 达到吸附平衡 (图 3a)。可见, 随着初始 Y^{3+} 质量浓度的增大, 需要更长的时间达到吸附平衡, 但 80% 以上的吸附进程均在前 10 min 完成。因此, 认为 AGS 吸附 Y^{3+} 是一个快速吸附过程。对吸附数据进行动力学拟合, 结果见表 3。由图 3b 可知, 伪二级动力学的 $R^2=1.00$, 相比伪一级模型能

更准确表达 AGS 对 Y^{3+} 吸附过程, 表明化学吸附在吸附过程中起主导作用^[25]。由图 3c 和表 3 可知, Webber-Morris 方程吸附常数 R 随着 Y^{3+} 初始质量浓度增加而减小 (表 3), 说明颗粒内扩散是控制吸附速率的主要因素。

表 3 吸附动力学模型参数

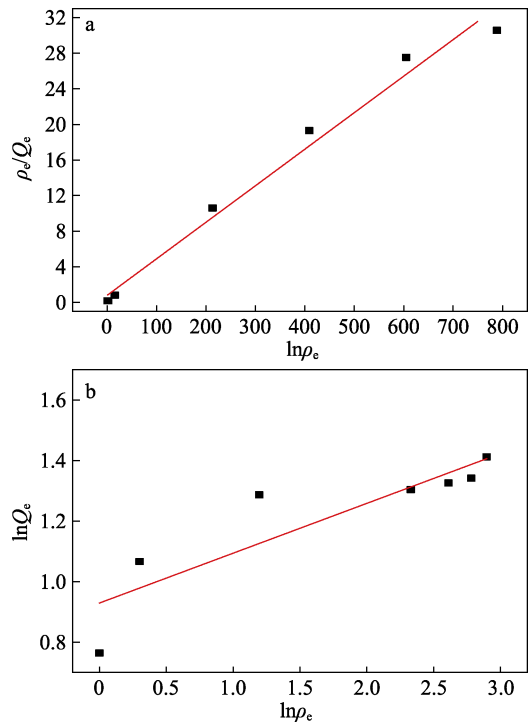
Table 3 Parameters of adsorption kinetics models

ρ_0 /(mg/L)	25	50	100	拟合方程	
Q_e	5.9	11.7	19		
伪一级	K_1	0.066	0.067	0.049	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$
	R^2	0.58	0.74	0.6	
伪二级	Q_e	5.84	11.72	19.27	
	K_2	3.512	11.806	45.849	$\frac{t}{Q_t} = K_2 \frac{1}{Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$
	R^2	0.99	0.99	0.99	
Webber-Morris	K_3	0.137	0.339	0.689	
	C	4.59	8.417	12.526	$Q_t = K_3 t^{1/2} + C$
	R^2	0.61	0.54	0.67	
	R	0.778	0.719	0.65	

注: ρ_0 为 Y^{3+} 初始质量浓度 (mg/L); Q_e 为平衡时的吸附量 (mg/g MLSS); Q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg/g MLSS); K_1 (min^{-1}), K_2 ($\text{mg} \cdot \text{min} / \text{g MLSS}$), K_3 [$\text{mg}/(\text{g MLSS} \cdot \text{min}^{0.5})$], C (mg/g MLSS)、 R 均为吸附常数。

2.3 吸附热力学

通过 Langmuir 和 Freundlich 方程对吸附结果进行热力学拟合, 结果见图 4。



a—Langmuir ($\rho_0=100$ mg/L); b—Freundlich ($\rho_0=100$ mg/L)

图 4 吸附热力学

Fig. 4 Thermodynamic fittings of adsorption

对比两种吸附模型的线性相关系数可知, AGS 对 Y^{3+} 的吸附更倾向于 Langmuir 模型 ($R^2=0.9849$, 表 4)。表明 AGS 吸附 Y^{3+} 是一个单分子层吸附过程^[26], 且其最大吸附量 (Q_{max}) 为 24.39 mg/g MLSS。

表 4 吸附热力学模型参数

模型	线性形式	R^2	参数
Langmuir	$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{1}{Q_{max}}\rho_e$	0.9849	$b=0.0507$ $Q_{max}=24.39$
Freundlich	$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln \rho_e$	0.7913	$K=3.384$ $1/n=0.1615$

注: ρ_e 为平衡时 Y^{3+} 的质量浓度 (mg/L); Q_{max} 为最大饱和和吸附量 (mg/g MLSS); b (L/mg)、 K (L/mg) 及 $1/n$ 均为吸附常数。

2.4 XPS 表征

利用 XPS 分析吸附前后 AGS 表面化学特性变化, 结果见图 5; 吸附前后元素质量分数见表 5。

表 5 元素组成分析

元素	吸附前质量分数/%	吸附后质量分数/%
C	63.3	48.6
O	24.7	29.5
N	6.7	6.0
P	1.0	5.0
S	0.1	ND
Na	0.3	0.2
K	1.2	ND
Fe	0.9	0.5
Mg	0.4	0.5
Ca	1.4	1.9
Y	ND	7.7
合计	100	100

吸附后污泥样品出现明显的 Y^{3+} 特征峰 (图 5a), Y^{3+} 元素质量分数为 7.7% (表 5), 证实 AGS 与 Y^{3+} 发生了吸附反应, $Y 3d_{5/2}$ (158 eV) 和 $Y 3d_{3/2}$ (160 eV) 处的特征峰 (图 5a 插图) 表明其在 AGS 表面的主要化学态是 $Y_2(CO_3)_3$ 。精细谱中 C、O、N 峰形及峰面积的改变证实 Y^{3+} 在 AGS 表面存在化学吸附。对 C、O、N 谱进行分峰、拟合及含量计算 (图 5b、c、d)。C 1s 精细谱图中, 与吸附前相比, 吸附后污泥样品的 O=C—峰面积 (288.5 eV) 占比明显减小; O 1s 精细谱图也能得出该结论, O=C—峰面积占比也明显减小, 表明吸附与酯基、羧基官能团有关。N 1s 精细谱中—NH₂ 峰 (400 eV) 明显减少, 表明氨基也参与了吸附过程。另外, 吸附后污泥样品表面 K⁺ 明显减少, 表明 AGS 对 Y^{3+} 的吸附存在与 K⁺ 交换作用。通过灼烧消解法提取吸附后 AGS 灰分中 Y^{3+} , 测得含量为

66 mg Y^{3+} /g MLSS (为 2.2.1 节中曝气吸附实测结果的 80%), 进一步证实 Y^{3+} 被稳固吸附在 AGS 上。

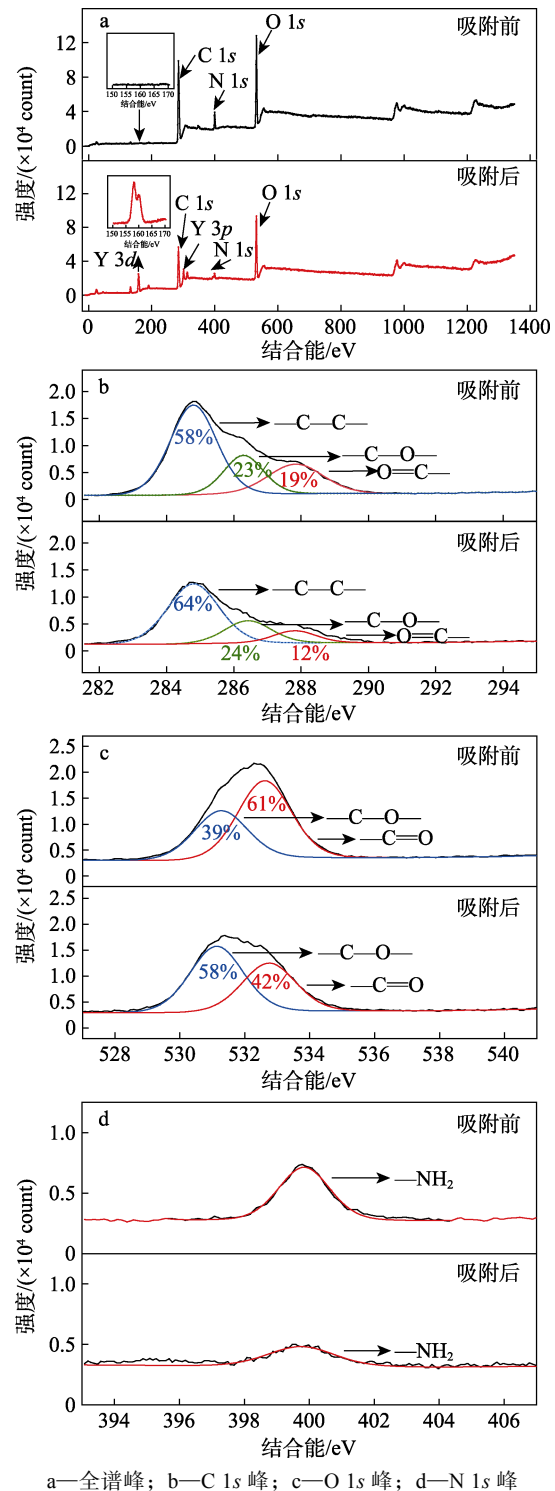


图 5 XPS 表征
Fig. 5 XPS characterization

2.5 吸附-解吸附再生研究

在曝气混合、初始 Y^{3+} 质量浓度为 50 mg/L、不添加盐和其余重金属离子条件下进行吸附-解吸附实验。分别用 HNO₃ 和 NH₄Cl 对 AGS 吸附 Y^{3+} 进行解吸附, 结果见图 6、7。解吸附后用 0.1 mm 孔径

的筛网滤去解吸液, 进行 AGS 的回收利用, 再吸附过程无需进行污泥清洗, 其余操作步骤同 1.3 节。

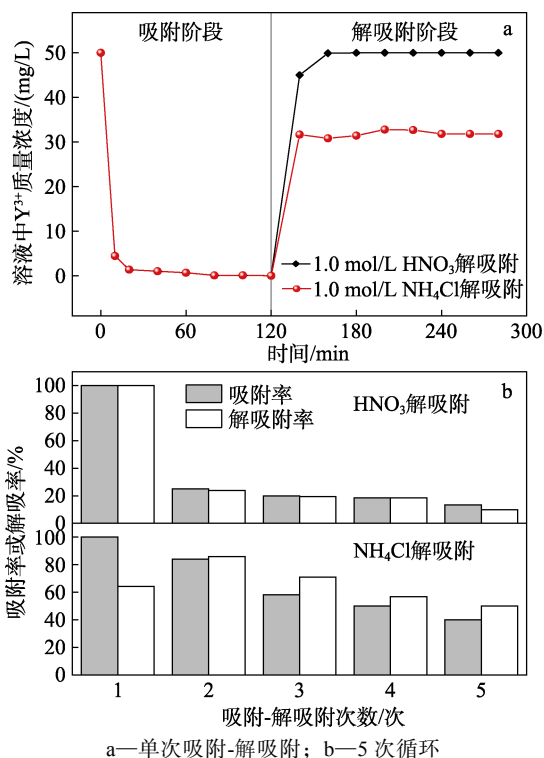
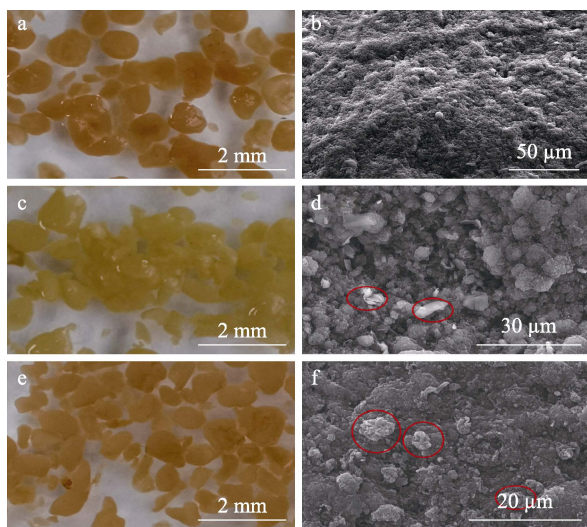


图 6 吸附-解吸附实验
Fig. 6 Adsorption-desorption experiment



a、b—吸附前；c、d—5 次吸附- HNO_3 解吸附循环；e、f—5 次吸附- NH_4Cl 解吸附循环

图 7 污泥数码照片与 SEM 图
Fig. 7 Digital photos and SEM images of sludge

由图 6 可知, HNO_3 单次解吸率 (99.8%) 明显高于 NH_4Cl (63.2%), HNO_3 基本能实现 Y^{3+} 的全部解吸附。多次吸附-解吸附循环中, 在经历 1 次 HNO_3 解吸附循环后, AGS 吸附能力大幅下降, 而 NH_4Cl 解吸附剂的第 2 次解吸率达到 85%, 多次吸附-解吸附能力明显大于 HNO_3 解吸附剂。5 次吸附-解吸附循环

后, HNO_3 解吸率降至 10%, NH_4Cl 解吸率仍维持在 50%。从 AGS 外貌形态可以看出 (图 7c、e), 吸附后 AGS 的三维结构没有明显破坏, HNO_3 解吸附的 AGS 颜色由褐色变成浅黄色, 而 NH_4Cl 解吸附的 AGS 颜色没有发生明显变化。从 SEM (图 7d、f) 可以看到, 吸附后 AGS 表面出现许多白色结晶物, IYER 等^[27]认为这是重金属与蛋白质等大分子形成的螯合物。

推测 AGS 颜色变化的原因是: 强酸 HNO_3 会破坏 AGS 外部吸附官能团结构, 从而导致脱色和吸附能力丧失, TIAN 等^[28]也发现, 极端 pH 的解吸剂会导致生物活性下降, 不利于颗粒结构的维持。相比之下, NH_4Cl 解吸剂较为温和, 解吸附后 AGS 的颜色和结构无明显变化, 且能实现多次吸附-解吸附。AGS 是微生物凝聚形成的生物聚集体, 需要营养物质维持生长, 黄思浓等^[29]研究发现, AGS 对 NH_4Cl 具有较强的降解能力, 可进一步降低 NH_4Cl 对污泥系统的影响。另一方面, 相比于盐酸、 $CaCl_2$ 等解吸剂, NH_4Cl 解吸剂未向稀土废水中引进新的污染物和改变 pH, 具有一定的应用潜力。解吸回收获得高浓度 Y^{3+} 溶液, 后续可采用草酸沉淀、灼烧回收高品质氧化稀土产品。

3 结论

(1) AGS 吸附 Y^{3+} 是一个快速吸附过程, 曝气混合下 AGS 具有最好吸附效果, H^+ 、 Na^+ 和 Pb^{2+} 会与 Y^{3+} 竞争吸附位点, 小粒径 AGS 吸附效果优于大粒径。

(2) 吸附动力学符合伪二级模型, 颗粒内扩散是影响吸附速率的主要因素, 热力学符合 Langmuir 模型, 化学吸附起主导作用, 吸附过程是一个单分子层吸附过程, 最大吸附量为 24.39 mg/g MLSS。

(3) 吸附机理有官能团吸附和离子交换, 参与吸附官能团有酯基、羧基、氨基, 同时 Y^{3+} 与 K^+ 发生离子交换, 钇在 AGS 表面的主要化学态是 $Y_2(CO_3)_3$ 。

(4) HNO_3 的单次解吸附率明显高于 NH_4Cl , 但 HNO_3 会破坏 AGS 表面结构, NH_4Cl 解吸能维持 AGS 的颜色和结构, 且能实现多次吸附-解吸附。在此基础上, 可进一步考察 AGS 脱氮除钇性能, 并建立 AGS (脱氮+吸附)-再生调控方法以实现离子型稀土矿山尾水无害化治理。

参考文献:

[1] ZHONG Y H (钟宜航), PENG C L (彭陈亮), WANG G S (王观石), et al. Adsorption characteristics and mechanism of Y^{3+} by montmorillonite[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀土学报), 2019, (6): 713-723.
[2] LIN H H, MA R, HU Y P, et al. Reviewing bottlenecks in aerobic

- granular sludge technology: Slow granulation and low granular stability[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114638.
- [3] NANCHARAI AH Y V, REDDY G K K. Aerobic granular sludge technology: Mechanisms of granulation and biotechnological applications[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 1128-1143.
- [4] LIU Y, XU H, YANG S F, *et al.* A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules[J]. *Journal of Biotechnology*, 2003, 102(3): 233-239.
- [5] LI N, WEI D, WANG S, *et al.* Comparative study of the role of extracellular polymeric substances in biosorption of Ni (II) onto aerobic/anaerobic granular sludge[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 490: 754-761.
- [6] LI X J (李晓佳), WANG R D (王然登), RONG H W (荣宏伟), *et al.* Performance and mechanism of Pb^{2+} removal by phosphorus removal granular sludge[J]. *CIESC Journal(化工学报)*, 2018, 69(4): 1663-1669.
- [7] LIU W, ZHANG J S, JIN Y J, *et al.* Adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$ by extracellular polymeric substances extracted from aerobic granular sludge: Efficiency of protein[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(2): 1223-1232.
- [8] XU H, LIU Y, TAY J H. Effect of pH on nickel biosorption by aerobic granular sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(3): 359-363.
- [9] JIANG M (江孟), HU X W (胡学伟), NGUYEN D T, *et al.* Adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} by aerobic granular sludge and the influencing factors[J]. *Technology of Water Treatment(水处理技术)*, 2013, 39(2): 53-56.
- [10] LI S(李姝), HU X W (胡学伟), JIANG M (江孟), *et al.* Adsorption of heavy metals with dried aerobic granular sludge[J]. *Industrial Water Treatment(工业水处理)*, 2013, 33(10): 40-43.
- [11] HUANG X, WEI D, ZHANG X, *et al.* Synthesis of amino-functionalized magnetic aerobic granular sludge-biochar for $\text{Pb}(\text{II})$ removal: Adsorption performance and mechanism studies[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 685: 681-689.
- [12] ZHANG H L (张海玲), LIN Y M(林跃梅), WANG L (王琳). Cu^{2+} biosorption by bacterial alginate extracted from aerobic granules and its mechanism investigation[J]. *Environmental Science(环境科学)*, 2010, 31(3): 731-737.
- [13] XU Q H (许秋华), SUN Y Y (孙园园), ZHOU X Z (周雪珍), *et al.* Green extraction of ion- adsorption rare earth resources[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀土学报)*, 2016, 34(6): 650-660.
- [14] OU J C (欧家才), HUANG W F (黄万抚). The technology practice of recycle of rare earth and removal of ammonia nitrogen from tail fluid of production of ion-adsorption type rare earth ore in southern china [J]. *Chinese Rare Earths(稀土)*, 2021, 257(6): 42-48.
- [15] XU Y Y (许燕颖), LIU Y C (刘友存), ZHANG J (张军), *et al.* Spatial distribution and risk assessment of nitrogen and heavy metals in typical watershed of the upper reaches of ganjiang river[J]. *Earth and Environment(地球与环境)*, 2020, 48(5): 574-583.
- [16] LAI C (赖城), ZHOU H (周豪), ZHANG D C (张大超), *et al.* Effect of heavy rare earth element yttrium on partial denitrification process[J]. *China Environmental Science(中国环境科学)*, 2021, 41(7): 3221-3228.
- [17] WEI B (魏斌), ZHANG Z L (张自立), LU J (卢杰). Adsorption of low concentration of La^{3+} , Nd^{3+} by clay minerals[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀土学报)*, 2011, 29(5): 637-642.
- [18] ZENG M J (曾敏静), ZHANG B C (张斌超), ZENG Y (曾玉), *et al.* Effects of alkalinity and external carbon source concentration on denitrification efficiency of aerobic granular sludge[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2021, 38(8): 1679-1685.
- [19] POKHREL S P, MILKE M W, BELLO-MENDOZA R, *et al.* Use of solid phosphorus fractionation data to evaluate phosphorus release from waste activated sludge[J]. *Waste Management*, 2018, 76: 90-97.
- [20] JIAN M P, TANG C C, LIU M. Dried biomass of activated sludge for Cu^{2+} adsorption: Behaviors and mechanisms[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2014, 35: 1468-1475.
- [21] AKPOMIE K G, DAWODU F A, ADEBOWALE K O. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2015, 54(3): 757-767.
- [22] AHMED B, RACHID R, HOCINE H, *et al.* The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon developed from grinded used tire[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(1): 684-694.
- [23] ZHANG Y Z (张彦灼), LI J (李军), DING Y (丁岩). Adsorption of crystal violet from aqueous solutions by aerobic granular sludge[J]. *Advanced Engineering Sciences(工程科学与技术)*, 2015, 47(4): 205-212.
- [24] RAN Y (冉艳), HE Q (何强), YUAN R Y (袁若愚), *et al.* Adsorption characters of dibutyl phthalate in different grain-size suspended particulate matter[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering(土木与环境工程学报)*, 2021, 43(5): 178-186.
- [25] ZHAO J H, LIU J, LI N, *et al.* Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$: Adsorption behavior and process study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 737-746.
- [26] MAHMOUD M E, AMIRA M F, SELEIM S M, *et al.* Adsorption isotherm models, kinetics study, and thermodynamic parameters of Ni(II) and Zn(II) removal from water using the LbL technique[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 62(2): 839-850.
- [27] IYER A, MODY K, JHA B. Biosorption of heavy metals by a marine bacterium[J]. *Mar Pollut Bull*, 2005, 50(3): 340-343.
- [28] TIAN C X, WANG D, WANG J X, *et al.* Desorption of hexavalent chromium from active aerobic granular sludge: Effects of operation parameters on granular bioactivity and stability[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2020, 11: 100457.
- [29] HUANG S N (黄思浓), LIN S T (林树涛), YI M R (易名儒), *et al.* Advance of denitrification pathway of aerobic granular sludge[J]. *Industrial Water Treatment(工业水处理)*, 2021, 41(9): 37-42.