

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2016.04.015

## HA 的存在对活性污泥吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响

刘智萍<sup>a,b,c</sup>, 施萍<sup>a</sup>, 方芳<sup>a,b,c</sup>, 武文会<sup>a</sup>, 苟凯<sup>a</sup>

(重庆大学 a.城市建设与环境工程学院;b.三峡库区生态环境教育部重点实验室;  
c.低碳绿色建筑国际联合研究中心,重庆 40045)

**摘要:**为探讨 HA、金属  $\text{Cu}^{2+}$  以及活性污泥三者间的相互作用关系,研究了在 HA 存在下,不同吸附时间、pH 值、 $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度以及温度对活性污泥吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响,并从热力学、吸附前后活性污泥性状以及红外光谱等角度分析了活性污泥吸附  $\text{Cu}^{2+}$  机理。结果表明,当活性污泥为 2 g/L、HA 质量浓度为 50 mg/L、pH=6,  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度为 50 mg/L 时,经过 90 min 达到吸附平衡,  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量为 45.98 mg/L, 吸附率达到 91.96%。研究发现,HA 可以削弱  $\text{Cu}^{2+}$  对活性污泥的毒性,活性污泥吸附  $\text{Cu}^{2+}$  主要依靠氢键力和偶极间力,而多糖类、脂类 C—O 及苯环 C—H 等官能团在吸附过程中发挥着主要作用。

**关键词:**活性污泥;吸附;  $\text{Cu}^{2+}$ ; HA

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2016)04-118-09

## Study on the influence of $\text{Cu}^{2+}$ adsorption onto activated sludge in the presence of HA

LIU Zhiping<sup>a,b,c</sup>, SHI Ping<sup>a</sup>, FANG Fang<sup>a,b,c</sup>, WU Wenhui<sup>a</sup>, GOU kai<sup>a</sup>

(a. Faculty of Urban Construction & Environmental Engineering; b. Key Laboratory of Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education; c. National Centre for International Research of Low-Carbon and Green Buildings, Chongqing University, Chongqing 400045, P.R.China)

**Abstract:** To investigate the interaction among HA,  $\text{Cu}^{2+}$  and activated sludge, we researched the influence of adsorption time, pH,  $\text{Cu}^{2+}$  concentration and temperature on the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  onto activated sludge in the presence of HA, respectively, and analyzed the adsorption mechanism from the aspects of thermodynamics, sludge characteristics and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) before and after adsorption. The results show that the equilibrium time of the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  onto activated sludge in the presence of HA is 90 min under the conditions of pH, the concentrations of activated sludge,  $\text{Cu}^{2+}$  and HA are 6, 2 g/L, 50 mg/L and 50 mg/L, respectively. When the adsorption equilibrium is reached, the adsorption capacity of  $\text{Cu}^{2+}$  is 45.98 mg/L and the adsorption rate is 91.96%. It's also found that HA can weaken the toxicity of  $\text{Cu}^{2+}$  to activated sludge. The performance of activated sludge absorbing  $\text{Cu}^{2+}$  mainly depends on the hydrogen bond force and the dipole force, and the functional groups of polysaccharide lipid C—O and benzene ring C—H also play a major role in the process of adsorption.

**Keywords:** activated sludge; adsorption; copper ion; HA

收稿日期:2016-03-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51278509)。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51278509).

作者简介:刘智萍(1973-),女,重庆大学副教授,硕士生导师,主要研究方向为水污染控制理论与技术研究,  
(E-mail)liulqs@163.com。

铜是自然界中常见重金属之一,是人体及动植物必须的微量元素。尽管铜在自然水体中的含量较小,仅为0.005~3.57 μg/L<sup>[1-4]</sup>,但它通过食物链的富集作用,对人体和动植物可造成潜在的危害<sup>[5]</sup>。过去几十年,化学沉淀法<sup>[6]</sup>、电解法<sup>[7]</sup>、氧化还原法<sup>[8]</sup>、电渗析法<sup>[9]</sup>、离子交换法<sup>[10]</sup>、膜分离<sup>[11]</sup>、吸附法<sup>[12]</sup>等均用于处理重金属废水。其中,由于吸附法具有操作简单,吸附效果好等优点,逐渐引起人们的研究兴趣。

利用活性污泥作为吸附剂已广泛应用于各种重金属的吸附去除<sup>[13-14]</sup>,其吸附能力已得到证实。而腐殖酸是一种具有羟基、羧基等吸附官能团的复杂有机物<sup>[16]</sup>,也能够与多种重金属结合并以腐殖酸的配合物形式存在<sup>[16]</sup>,进而影响重金属的形态、迁移转化和最终归宿。同时,活性污泥也能吸附HA<sup>[17]</sup>。可见,HA和重金属均可以被活性污泥吸附,占据活性污泥吸附位点,改变污泥结构,而活性污泥结构又影响着HA和重金属在污泥内外的传质,从而影响污泥吸附功能的变化,最终影响系统对重金属离子和HA的吸附效果。目前,对HA与Cu<sup>2+</sup><sup>[18]</sup>、活性污泥与Cu<sup>2+</sup><sup>[19]</sup>以及活性污泥与HA<sup>[17]</sup>两种物质之间的吸附关注较多,但对于活性污泥、HA与Cu<sup>2+</sup>三种物质之间相互作用的研究还鲜见报道。

本试验通过吸附时间、pH值、Cu<sup>2+</sup>质量浓度和温度等变化,考查HA存在下对活性污泥去除Cu<sup>2+</sup>性能的影响;同时,通过热力学、吸附前后污泥性状以及红外光谱等的变化,初步探讨在HA存在下活性污泥吸附去除Cu<sup>2+</sup>的机理,为活性污泥处理系统稳定、高效、简便控制出水中的金属离子提供理论研究。

## 1 试验材料、仪器与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 试验污泥

试验所用活性污泥取自重庆市鸡冠石污水处理厂,在实验室用人工配水进行驯化培养,待活性污泥系统出水COD、氨氮去除率维持在80%以上,并稳定一周后进行吸附试验。其中试验所用活性污泥特性如表1所示。

表1 活性污泥特性

Table 1 The characteristics of activated sludge

指标	MLSS/(g·L <sup>-1</sup> )	SVI	pH
测试结果	2.5±0.3	15~18	6.0~8.0

#### 1.1.2 HA溶液的配制

取1.00g HA,溶解于适量去离子水中,滴加适量的0.1 mol/L NaOH使其完全溶解,定容到1 000 mL的容量瓶,得到1.00 g/L的HA储备液。

#### 1.1.3 Cu<sup>2+</sup>储存液的配制

称取3.781 3 g的Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O溶解于适量的去离子水中,定容到1 000 mL的容量瓶,得到Cu<sup>2+</sup>质量浓度为1.00 g/L的储备液。

#### 1.1.4 其他材料

腐殖酸(commercial humic acids,C-HA,化学纯,天津市津科精细化工研究所);硝酸铜(分析纯);氢氧化钠(分析纯);溴化钾(光谱纯);TTC(分析纯);水杨酸(分析纯);次氯酸钠(分析纯);甲醛(分析纯);丙酮(分析纯)

### 1.2 试验仪器和方法

MLSS采用重量法;重金属使用日立Z-5000原子分子吸收分光光度计;COD<sub>Cr</sub>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N分别采用纳氏试剂分光光度法和COD快速测定仪测定;溶解氧采用YSI Professional ODO™溶解氧仪测定;使用Nicolet 5-SXC傅里叶红外光谱仪测定红外光谱;TTC-ETS测定方法具体测定见参考文献[20]。SOUR测定方法参见参考文献[21]。

### 1.3 试验设置

分别设置试验组(活性污泥+Cu<sup>2+</sup>+HA)、对照组1(活性污泥+Cu<sup>2+</sup>)、对照组2(HA+Cu<sup>2+</sup>)以及空白组进行吸附时间、pH值、Cu<sup>2+</sup>质量浓度以及温度对污泥吸附Cu<sup>2+</sup>的影响批次试验。各试验组组成及投加量详见表2,表3为试验影响因子和水平。

表 2 各试验组组成及投加量  
Table 2 Composition and dosage of each test group

序号	试验组别	活性污泥 投加量/mL	HA(1.00 g/L) 投加量/mL	Cu <sup>2+</sup> (1.00 g/L) 投加量/mL	去离子水/ mL	备注
1	试验组	120	7.5	适量 <sup>1</sup>	适量 <sup>2</sup>	
2	对照组 1	120	—	与试验组相同	适量 <sup>2</sup>	[HA]= 50 mg/L,
3	对照组 2	—	7.5	与试验组相同	适量 <sup>2</sup>	活性污泥 2.0 g/L,
4	空白组	120	—	—	30	溶液总体积为 150 mL

注：“1”：指除 Cu<sup>2+</sup> 投加量试验外，其余试验均加入 0.3 mL 1.00 g/L 铜储存液；“2”：根据添加物质量的不同添加适量的去离子水，使溶液的总体积为 150 mL。

表 3 试验影响因子和水平  
Table 3 Experiment factors and levels

序号	影响因子	水平
1	吸附时间/min	10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240
2	pH 值	3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0
3	Cu <sup>2+</sup> 质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )	2, 4, 10, 20, 50, 80
4	温度/℃	10, 20, 30

各吸附试验在常温下进行，为避免 Cu<sup>2+</sup> 在较高 pH 值下产生沉淀而影响吸附结果，除 pH 值的试验外，其余试验均将 pH 值调至 6.0。各试验吸附完成后，取上清液经 8 000 r/min 离心 10 min，用原子吸收分光光度计测 Cu<sup>2+</sup> 质量浓度。计算 Cu<sup>2+</sup> 的量时要用溶液中的 Cu<sup>2+</sup> 质量浓度值减去空白溶液中的 Cu<sup>2+</sup> 质量浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 活性污泥吸附 Cu<sup>2+</sup> 的影响因素

#### 2.1.1 吸附时间

在 HA 存在下，活性污泥吸附 Cu<sup>2+</sup> 随时间的变化见图 1。

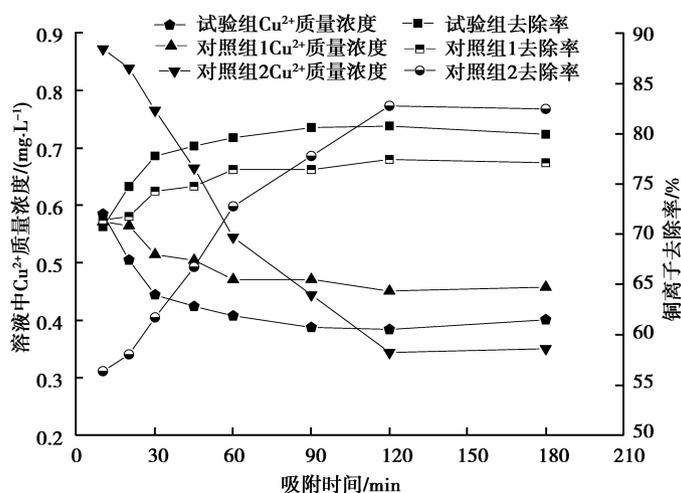


图 1 HA 存在下，活性污泥吸附 Cu<sup>2+</sup> 随时间的变化

Fig.1 Effects of time on the adsorption of copper ion on activated sludge in the presence of HA

从图1可知,试验组在吸附前30 min内,溶液中Cu<sup>2+</sup>质量浓度下降很快,此后,Cu<sup>2+</sup>质量浓度缓慢下降,到90 min时基本稳定,溶液中Cu<sup>2+</sup>质量浓度几乎不再变化。平衡时溶液中Cu<sup>2+</sup>质量浓度为0.40 mg/L,吸附率为80.00%,单位质量活性污泥吸附量0.91 mg/g。对照组1中活性污泥对Cu<sup>2+</sup>的吸附在60 min内基本完成,平衡时溶液中的Cu<sup>2+</sup>质量浓度为0.46 mg/L,吸附率为77.10%,单位质量的活性污泥对Cu<sup>2+</sup>的最大吸附0.87 mg/g。而对照组2中HA对Cu<sup>2+</sup>的吸附在120 min内基本完成,平衡时溶液中Cu<sup>2+</sup>质量浓度为0.33 mg/L,吸附率为83.44%,单位质量HA对Cu<sup>2+</sup>的最大吸附量为33.38 mg/g。

吸附平衡时,试验组活性污泥对Cu<sup>2+</sup>吸附量(1.60 mg/L)高于对照组1(1.54 mg/L)却低于对照组2(1.67 mg/L),表明增加HA会促进活性污泥对Cu<sup>2+</sup>的吸附。这可能是因为添加的HA使得溶液中的吸附位点增多,从而使得HA吸附一部分Cu<sup>2+</sup>。但是相对于HA吸附Cu<sup>2+</sup>而言,活性污泥的添加会抑制HA吸附Cu<sup>2+</sup>,这可能是高分子量的HA的吸附效果优于低分子量的HA<sup>[22]</sup>,而活性污泥会吸附HA中分子量较大的部分<sup>[23]</sup>。

为保证后续吸附能够进行完全,以120 min作为后面试验的吸附时间。

### 2.1.2 pH值的影响

在HA存在下,不同pH值对活性污泥吸附Cu<sup>2+</sup>的影响见图2。

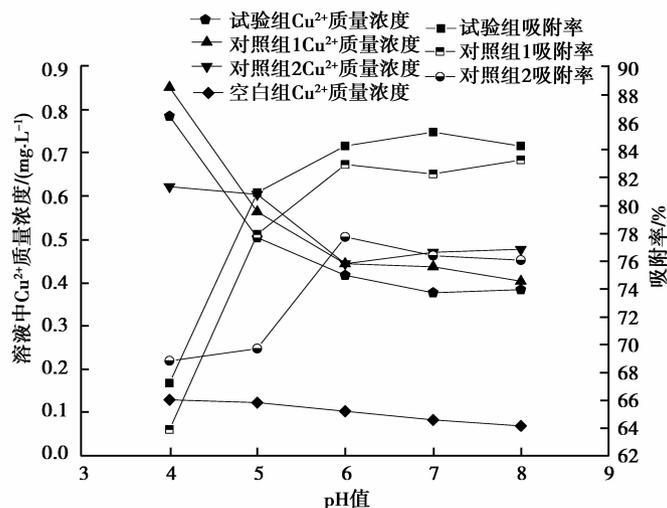


图2 HA存在下,pH值对活性污泥吸附Cu<sup>2+</sup>的影响

Fig.2 Effects of pH values on the adsorption of copper ion on activated sludge in the presence of HA

由图2可知,在pH<6.0的情况下,试验组、对照组1和对照组2中Cu<sup>2+</sup>的吸附率均随着pH值的增大而升高,当pH>6.0之后,吸附率变化不再明显;当溶液pH=7时,试验组溶液中的Cu<sup>2+</sup>质量浓度降到最低(0.29 mg/L),之后不再变化。吸附平衡时,三组试验中,试验组溶液中的Cu<sup>2+</sup>质量浓度为三者的最小值,其次为对照组1、对照组2,但是试验组的吸附率并不是对照组1和对照组2吸附率的叠加。

当pH较低时,溶液中存在着大量的H<sup>+</sup>,占据吸附剂的吸附位点,从而阻碍了活性污泥和HA分别与Cu<sup>2+</sup>的结合,因此吸附率较低。随着溶液pH值逐渐增大,H<sup>+</sup>逐渐减少,阻碍作用逐渐削弱,当pH达到7时,活性污泥对Cu<sup>2+</sup>的吸附效果最好。但当pH值过高时,大量OH<sup>-</sup>会导致金属离子形成氢氧化物沉淀而难以被吸附,影响对吸附去除的观察。

从图2可知,当pH=7时,试验组中的Cu<sup>2+</sup>吸附率最高,但这有可能是Cu<sup>2+</sup>形成了一定量的Cu(OH)<sub>2</sub>沉淀的结果<sup>[18]</sup>,且在pH=6时和pH=7时溶液中的Cu<sup>2+</sup>质量浓度相差不大,故确定pH=6是较优pH值。

调节试验组、对照组1和对照组2在0时刻时pH为6,观察从吸附开始到吸附平衡时的pH值变化情况。

从图3可知,试验组在吸附前60 min内,溶液中pH值逐渐上升,从6.0上升至7.4,60~120 min内达到吸附平衡,稳定在7.3左右;对照组1在吸附过程中,溶液pH值逐渐上升,从6.0上升至7.5,平衡时pH

值为 7.5 左右;而对照组 2 在在吸附前 30 min 内,溶液中 pH 值逐渐上升,从 6.0 上升至 6.4,之后达到吸附平衡,pH 值稳定在 6.5 左右。

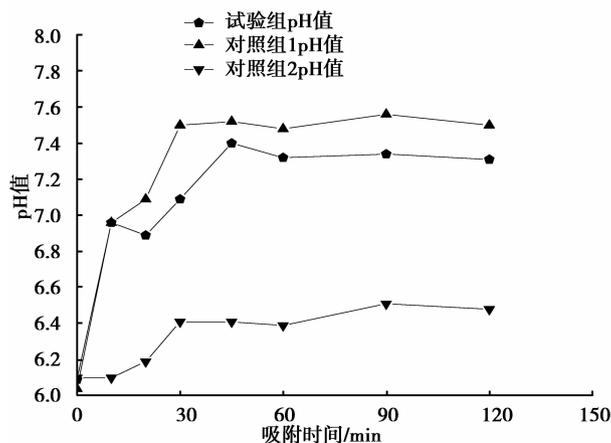


图 3 HA 存在下,活性污泥吸附 Cu<sup>2+</sup> 过程中 pH 随时间的变化情况

Fig.3 The change of pH values with time during the adsorption of copper ion on activated sludge in the presence of HA

试验组、对照组 1 和对照组 2 的 pH 值均表现出随时间呈逐渐上升后稳定的趋势,表明 H<sup>+</sup> 参与了 Cu<sup>2+</sup> 的吸附去除。从图 3 看出,试验组、对照组 1 和对照组 2 中,吸附后 pH 值分别上升了 1.3、1.5 和 0.5。其中,对照组 2 吸附前后的 pH 值变化较小,这可能是因为 HA 中的酚羟基、羧基、氨基等基团的解离,使得其对周围溶液的 pH 值有一定的缓冲作用<sup>[24]</sup>。而对照组 1 中吸附前后 pH 值变化较大,是因为在活性污泥吸附 Cu<sup>2+</sup> 的过程中,H<sup>+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 竞争吸附活性污泥上的位点。H<sup>+</sup> 被活性污泥吸附,溶液中的 H<sup>+</sup> 减少,溶液中的 pH 值升高。试验组中吸附前后 pH 的变化值介于对照组 1 和对照组 2 之间,这可能是因为虽然一部分的 HA 被活性污泥所吸附,但是溶液中剩余的 HA 中羧基、氨基、酚羟基等官能团的解离,使得溶液具有缓冲作用,其 pH 值大于对照组 2;另一方面,由于活性污泥吸附位点一定,当活性污泥吸附了 HA 后,那么在活性污泥上 H<sup>+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 竞争吸附减少,仅有一部分 H<sup>+</sup> 的进入活性污泥,使得 H<sup>+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 的竞争吸附减小,从而使 pH 值变化小于对照组 1。

### 2.1.3 温度的影响

在 HA 存在下,不同温度对活性污泥吸附 Cu<sup>2+</sup> 效果见图 4。

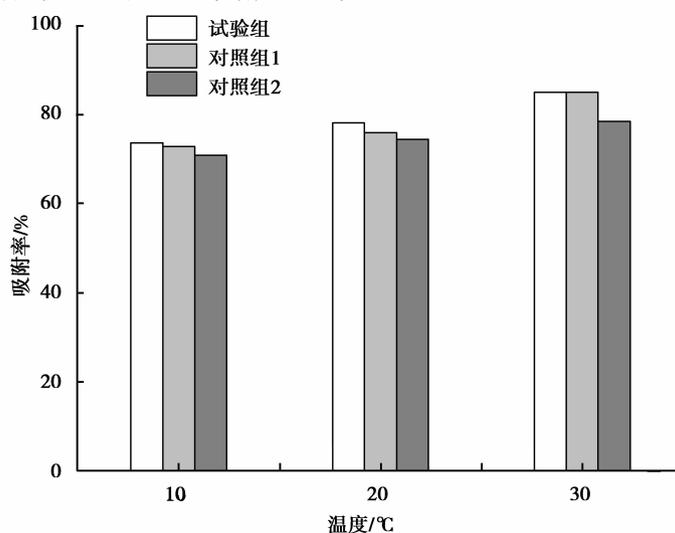


图 4 HA 存在下温度对活性污泥吸附 Cu<sup>2+</sup> 的影响

Fig.4 Effects of temperature on the adsorption of copper ion on activated sludge in the presence of HA

从图4可以看出,3组试验随着温度从10℃不断上升至30℃,Cu<sup>2+</sup>的吸附量均不断增加。其中,试验组吸附效果最好,由1.49 mg/L增加至1.56 mg/L。这是因为在较高温度时,重金属离子的扩散速度相应提高,离子活度也相应增大,导致更多Cu<sup>2+</sup>得以进入活性污泥和HA的表面结构中,提高吸附量。同时也说明Cu<sup>2+</sup>与HA以及活性污泥的相互作用是吸热反应。尽管随着温度的增加,3组试验的吸附率也在增加,但试验组,对照组1以及对照组2的吸附率分别仅上升11.35%,12.14%以及7.58%,上升幅度不太明显。表明温度对3组试验中Cu<sup>2+</sup>的吸附促进作用不明显,这也说明试验可以在常温下进行。

#### 2.1.4 Cu<sup>2+</sup>质量浓度的影响

不同的Cu<sup>2+</sup>质量浓度对于HA存在下活性污泥吸附Cu<sup>2+</sup>的效果见图5。

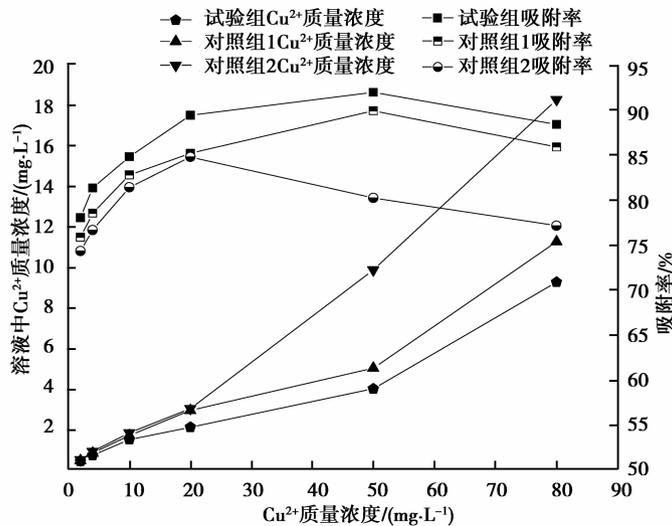


图5 HA存在下Cu<sup>2+</sup>浓度对活性污泥吸附Cu<sup>2+</sup>的影响

Fig.5 Effects of copper ion concentration on the adsorption of copper ion on activated sludge in the presence of HA

由图5可知,在试验组和对照组1中,活性污泥对Cu<sup>2+</sup>的吸附率随着Cu<sup>2+</sup>质量浓度逐渐增加而增加,当Cu<sup>2+</sup>质量浓度增加到50 mg/L,吸附量达到最大,分别为45.98 mg/L和44.95 mg/L,吸附率达到91.96%和89.91%。而对照组2中,当Cu<sup>2+</sup>质量浓度为20 mg/L时HA对Cu<sup>2+</sup>的吸附量为16.96 mg/L,吸附率达到最大84.79%。

从图中看出,Cu<sup>2+</sup>质量浓度为50 mg/L时,试验组吸附量达到45.98 mg/L,吸附率达到91.96%。这可能是由于当Cu<sup>2+</sup>质量浓度较低时,固定能力差的位点无法吸附溶液中的Cu<sup>2+</sup>;随着溶液中Cu<sup>2+</sup>质量浓度不断增大,聚集在污泥或HA表面的Cu<sup>2+</sup>也相应增多,在静电吸附的作用下<sup>[25]</sup>,吸附能力差的位点也开始吸附Cu<sup>2+</sup>。但是当Cu<sup>2+</sup>质量浓度达到一定值时,再继续增加Cu<sup>2+</sup>的质量浓度,会使溶液中Cu<sup>2+</sup>的增加量远大于发挥作用的吸附位点的增加量,导致吸附率降低。

## 2.2 污泥活性

对活性污泥、活性污泥+Cu<sup>2+</sup>和活性污泥+Cu<sup>2+</sup>+HA三个体系的污泥性状进行观察。如表4所示,3个不同体系中,污泥的性状发生了较大的变化。原污泥的SOUR为0.32 mgO<sub>2</sub>/(gMLSS·min);而加入50 mg/L Cu<sup>2+</sup>后,污泥的SOUR降为0.095 mgO<sub>2</sub>/(gMLSS·min),抑制率为70.31%,这是Cu<sup>2+</sup>引起的污泥中毒。而加入HA和Cu<sup>2+</sup>后,污泥的SOUR略微增加,达到0.10 mgO<sub>2</sub>/(gMLSS·min),抑制率为68.75%,这一现象与TTC-ETS表征的污泥电子活性一致,说明HA的存在会减小Cu<sup>2+</sup>对活性污泥的毒害。

表4 污泥活性

Table 4 The activity of sludge

指标	活性污泥	活性污泥+Cu <sup>2+</sup>	活性污泥+Cu <sup>2+</sup> +HA
TTC(mgTF·g <sup>-1</sup> TSS·h <sup>-1</sup> )	168	7.44	8.51
SOUR(mgO <sub>2</sub> /gMLSS·min)	0.32	0.095	0.10

### 2.3 热力学参数

在温度影响试验的基础上,对活性污泥、活性污泥+Cu<sup>2+</sup>、活性污泥+Cu<sup>2+</sup>+HA 三组试验体系进行热力学参数计算分析。根据 Arrhenius 公式可知:

$$\Delta G^0 = -nRT, \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0. \quad (2)$$

可得:

$$n = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (3)$$

式中: $R$  是理想气体常数,8.314 J/(mol·K); $T$  是热力学温度,K; $n$  为 Freundlich 方程浓度指数; $\Delta G^0$  为吉布斯自由能,kJ/mol; $\Delta H^0$  为焓变,kJ/mol; $\Delta S^0$  为熵变,J/(mol·K)。由于  $n, R, T$  均已知,可以根据式(3)求得  $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$ ,再根据式(2)求得  $\Delta G^0$ 。计算结果如表 5 所示。

表 5 试验组、对照组 1 及对照组 2 对 Cu<sup>2+</sup> 吸附的热力学参数

Table 5 The thermodynamic parameters for the adsorption of Cu<sup>2+</sup> on activated sludge and/or HA in experience group, control group 1 and control group 2

金属离子	体系	$T/K$	$\Delta H^0/(kJ \cdot mol)^{-1}$	$\Delta S^0/J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$	$\Delta G^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	$R^2$
Cu <sup>2+</sup>	试验组	293			-1.810	
		303	0.802	8.912	-1.902	0.996
		313			-1.988	
	对照组 1	293			-1.898	
		303	1.134	10.309	-1.973	0.834
		313			-2.105	
	对照组 2	293			-2.326	
		303	2.889	17.775	-2.481	0.980
		313			-2.683	

由表 5 可知,3 组试验在 293、303、313 K 3 种温度下,所有的  $\Delta G^0 < 0$ ,说明 Cu<sup>2+</sup> 在活性污泥、活性污泥+Cu<sup>2+</sup>、活性污泥+Cu<sup>2+</sup>+HA 三种体系中的吸附均为自发进行,不需要外界驱动力。随着温度的上升, $\Delta G^0$  的绝对值也逐渐增加,说明温度越高,自发性更强<sup>[2]</sup>。在对照组 2 中的  $\Delta G^0$  的绝对值最大,说明 HA 与 Cu<sup>2+</sup> 最容易自发反应,而 HA+Cu<sup>2+</sup>+活性污泥中  $\Delta G^0$  最小,这说明加入活性污泥后,Cu<sup>2+</sup> 的吸附变得被动。这可能是因为溶液中同时存在 HA 和活性污泥时,HA 与活性污泥会抢夺 Cu<sup>2+</sup> 进行吸附,HA 会附着在活性污泥表面,使得吸附自发性变小。

3 组试验的吸附焓  $\Delta H^0 > 0$ ,其数值介于 0.802~2.902 kJ/mol 之间,说明三体系中均发生了吸热反应,这点与温度的吸附结果相同,即温度越高吸附量越大。同时说明三体系中主要是氢键力和偶极间力<sup>[2]</sup> 发挥作用。

3 组试验的吸附熵  $\Delta S^0 > 0$ ,说明活性污泥、HA 吸附 Cu<sup>2+</sup> 的过程是熵驱动反应。活性污泥吸附了一定量的 HA 和 Cu<sup>2+</sup>,而 HA 和 Cu<sup>2+</sup> 的相对分子质量和分子体积远大于水分子,使得 HA 和 Cu<sup>2+</sup> 的自由度减小,由原来的自由运动变成了排列整齐的运动。但同时大量的水分子被解析至溶液中,并且水分子解析的量大于活性污泥吸附 HA 和 Cu<sup>2+</sup> 的量,最终导致试验组  $\Delta S^0$  增大<sup>[18]</sup>。

### 2.4 红外光谱分析

由图 6 可知,活性污泥+Cu<sup>2+</sup> 和活性污泥+Cu<sup>2+</sup>+HA 的红外吸收光谱类似。与活性污泥+Cu<sup>2+</sup> 体系相比,加入 HA 后,羧酸中 O—H 振动(3 428 cm<sup>-1</sup>)和水化合物及酯的 C—O 伸缩(1 083 cm<sup>-1</sup>)向低波数移动,苯环上 C—H 的弯曲振动或 N—H 曲面外振动(619 cm<sup>-1</sup>)消失。而试验组与活性污泥红外光谱相比,加入腐殖酸后,羧酸中 O—H 振动(3 427 cm<sup>-1</sup>)、C—H 与 C=O 的变形对接(1 405 cm<sup>-1</sup>)、苯环上 C—H 的弯曲振动(782 cm<sup>-1</sup>)或 N—H 的弯曲振动(782 cm<sup>-1</sup>)<sup>[26]</sup> 均发挥作用。

从图 6 中分析可知,活性污泥吸附 Cu<sup>2+</sup> 主要和羟基 O—H、羧基—COOH 以及苯环上 C—H 的弯曲振动有关,而 HA 存在下活性污泥吸附 Cu<sup>2+</sup> 主要和多糖类、脂类 C—O 及苯环 C—H 有关。说明 HA 的存在改变了活性污泥吸附金属铜离子过程中起主要作用的物质或官能团。这可能是因为部分 HA 覆盖到活

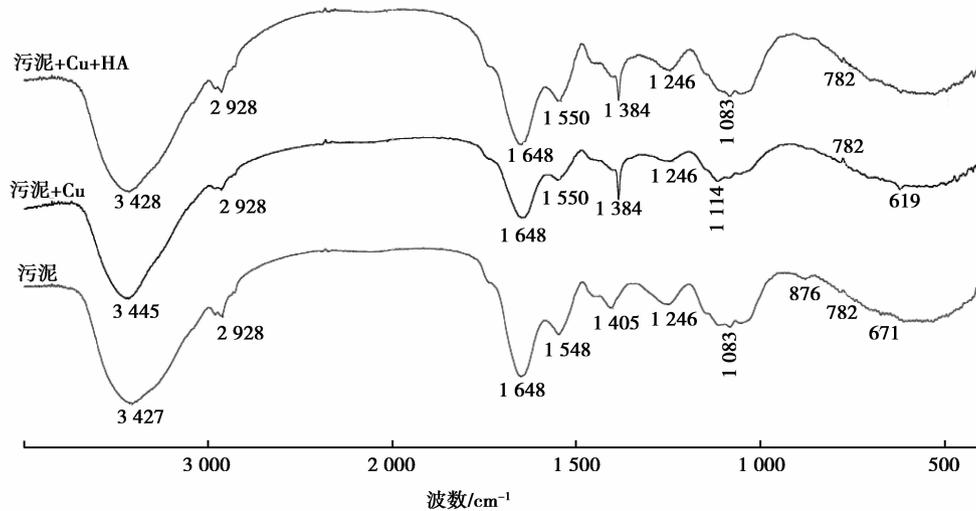


图 6 不同体系的傅里叶红外光谱扫描

Fig.6 Fourier transform infrared spectrum analysis of different systems

性污泥表面,影响了活性污泥及 HA 表面的性质,从而影响到 HA-活性污泥络合物吸附  $\text{Cu}^{2+}$  时的发挥作用的物质或官能团发生了改变。

### 3 结 论

1)通过吸附时间、pH 值、 $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度以及温度对活性污泥吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响研究,确定在污泥质量浓度为 2 g/L, pH=6,  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度为 50 mg/L 以及 HA 质量浓度为 50 mg/L 时,经过 90 min 后,吸附达到平衡,吸附率达 91.96%。

2)热力学研究表明,在 HA 存在的条件下,活性污泥对于  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附是吸热反应,吸附量随着温度的增加而增加,主要是氢键力和偶极间力发挥作用。

3)对于不同体系的污泥活性的观察发现,高浓度的铜使污泥中毒,而 HA 可以减少铜对污泥的毒性。

4)红外图谱显示,在 HA 存在下,多糖类、脂类 C—O 及苯环 C—H 在活性污泥吸附  $\text{Cu}^{2+}$  过程中发挥主要作用。

### 参考文献:

- [1] 王小玲,王歆,刘腾云,等.江西主要类型重金属污染现状及修复实践[J].江西科学,2014,32(05):594-599.  
WANG Xiaoling, WANG Xin, LIU Tengyun, et al. Contaminated situation and remediation praction of the main types by heavy metals in Jiangxi province[J]. Jiang Xi Science, 2014, 32(05): 594-599. (in Chinese)
- [2] 李颖.水体中重金属,腐殖酸和粘土颗粒物之间的相互作用研究[D].济南:山东大学,2010.  
LI Ying. Interaction between heavy metals, humic acid and clay particles in water[D]. Jinan: Shandong University, 2010. (in Chinese)
- [3] 周洁,余克服,李淑,等.重金属铜污染对石珊瑚生长影响的实验研究[J].热带海洋学报,2011,30(2):57-66.  
ZHOU Jie, YU Kefu, LI Shu, et al. Experimental study of the impact of heavy metal copper on reef coral growth[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2011, 30(2): 57-66. (in Chinese)
- [4] 吕怡兵,李国刚,宫正宇,等.应用 BLM 模型预测我国主要河流中 Cu 的生物毒性[J].环境科学学报,2006,26(12): 2080-2085.  
LYU Yibing, LI Guogang, GONG Zhengyu, et al. To predict copper toxicity in China 5 main rivers by using biotic ligand model (BLM) [J]. Acta Scientiae Circum stantiae, 2006, 26(12): 2080-2085. (in Chinese)
- [5] Kannamba B, Reddy KL, AppaRao B. Removal of Cu (II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 175(1): 939-948.
- [6] Lovell A, Nancy M, ShaKayla N, et al. Biosorption and chemical precipitation of lead using biomaterials, molecular sieves, and chlorides, carbonates, and sulfates of Na & Ca[J]. Journal of Environmental Protection, 2013, 4(11), 1251-1257.

- [7] Al-Shannag M, Al-Qodah Z, Bani-Melhem K, et al. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 749-756.
- [8] Admassie S, Elfving A, Skallberg A, et al. Extracting metal ions from water with redox active biopolymer electrodes[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2015, 1: 326-331.
- [9] Kirkelund G M, Magro C, Guedes P, et al. Electrodialytic removal of heavy metals and chloride from municipal solid waste incineration fly ash and air pollution control residue in suspension-test of a new two compartment experimental cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 181: 73-81.
- [10] Ahamad T, Naushad M, Inamuddin. Heavy metal ion-exchange kinetic studies over cellulose acetate Zr (IV) molybdophosphate composite cation-exchanger[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 53(6): 1675-1682.
- [11] Pospiech B, Kujawski W. Ionic liquids as selective extractants and ion carriers of heavy metal ions from aqueous solutions utilized in extraction and membrane separation[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2015, 31(2): 179-191.
- [12] Wang P, Du M, Zhu H, et al. Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 533-544.
- [13] Kang D, Tang H, Xie D, et al. Adsorption abilities by heavy metals and inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment plant[J]. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2014, 6(6): 2918-2926.
- [14] Agrafioti E, Kalderis D, Diamadopoulos E. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge[J]. *Journal of environmental management*, 2014, 133: 309-314.
- [15] Khalili F, Al-Banna G. Adsorption of uranium (VI) and thorium (IV) by insolubilized humic acid from Ajloun soil-Jordan[J]. *Journal of environmental radioactivity*, 2015, 146: 16-26.
- [16] Anirudhan T S, Suchithra P S. Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: kinetics and equilibrium modeling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 146-156.
- [17] Esparza-Soto M, Westerhoff P. Biosorption of humic and fulvic acids to live activated sludge biomass[J]. *Water research*, 2003, 37(10): 2301-2310.
- [18] 李春玲, 岳钦艳, 李颖, 等. 水中  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  与腐殖酸, 膨润土的相互作用研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(1): 223-229.  
LI Chunling, YUE Qinyan, LI Ying, et al. Interactions of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and humic acid, bentonite in the water [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(1): 223-229. (in Chinese)
- [19] Esquivel-Rios I, González I, Thalasso F. Microrespirometric characterization of activated sludge inhibition by copper and zinc[J]. *Biodegradation*, 2014, 25(6): 867-879.
- [20] Cheng L, Li X, Jiang R, et al. Effects of Cr (VI) on the performance and kinetics of the activated sludge process[J]. *Bioresource technology*, 2011, 102(2): 797-804.
- [21] Ong S A, Toorisaka E, Hirata M, et al. Adsorption and toxicity of heavy metals on activated sludge[J]. *Scienceasia*, 2010, 36: 204-209.
- [22] 刘锐平, 杨艳玲, 李圭白, 等. 腐殖酸在水合二氧化锰表面的吸附行为[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(3): 351-355.  
LIU Ruiping, YANG Yanling, LI Guibai, et al. Adsorptive behavior of humic acid on hydrous manganese dioxide[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(3): 351-355. (in Chinese)
- [23] 方芳, 刘国强, 郭劲松, 等. 活性污泥法对水溶性腐殖酸的去除效能与机制研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(8): 2266-2270.  
FANG Fang, LIU Guoqi, GUO Jinsong, et al. Removal efficiency and mechanism of aqueous humic acids by activated sludge process [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(8): 2266-2270. (in Chinese)
- [24] García-Gil J C, Ceppi S B, Velasco M I, et al. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids[J]. *Geoderma*, 2004, 121(1): 135-142.
- [25] 蒋爱雯, 王瑞英, 王修中. 废弃茶叶对水中  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附研究[J]. *水处理技术*, 2014, 40(2): 39-41.  
JIANG Aiwen, WANG Ruiying, WANG Xiuzhong. Study on the adsorption characteristics of the waste tea on  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous solution[J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40(2): 39-41. (in Chinese)
- [26] Kusvuran E, Yildirim D, Samil A, et al. A study: removal of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) ions from real industrial water and contaminated water using activated sludge biomass [J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2012, 40 (11): 1273-1283.