

3 类金属离子对活性污泥吸附水体腐殖酸的影响

冯华军, 胡立芳, 邱才娣, 沈东升*

(浙江大学环境工程系, 杭州 310029)

摘要:研究了 3 类金属离子对活性污泥吸附水体腐殖酸效果的影响. 结果表明, 盐类金属离子(Na^+)、硬度金属离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})和水解金属离子(Al^{3+} 、 Fe^{3+})均能在一定程度上提高吸附效率. 作为活性污泥助凝剂, 以大于 10^{-2} mol/L 硬度离子的促进效果为好. 加入 10^{-2} mol/L Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 48 h 后溶液中的腐殖酸浓度分别为 (0.64 ± 0.17) mg/L 和 (2.32 ± 0.40) mg/L, 其去除率分别为 98.4% 和 94.2%; 当加入 10^{-1} mol/L Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 48 h 后, 其去除率均接近 100%, 而且 Ca^{2+} 离子促进作用要优于 Mg^{2+} . 盐类金属离子、硬度金属离子、水解金属离子提高活性污泥吸附腐殖酸的主要作用机理可能分别是压缩双电层、架桥作用、吸附共沉淀. 同时, 投加金属离子也可能使活性污泥上的吸附位性质改变或失效, 对腐殖酸的吸附有一定的负面影响.

关键词: 活性污泥; 生物吸附; 硬度金属离子; 腐殖酸; 金属离子

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)01-0077-05

Influence on Three Categories of Metal Ions on Adsorption of Humic Acid by Activated Sludge

FENG Hua-jun, HU Li-fang, QIU Cai-di, SHEN Dong-sheng

(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: Activated sludge, as the adsorbent of humic acid in solution, was considered as an environment-friendly material. The effects of three categories of metal ions on sorption of humic acid by activated sludge were studied. The results indicated that the salts (Na^+), hardness (Ca^{2+} , Mg^{2+}) and hydrolyzing metal (Al^{3+} , Fe^{3+}) ions were able to increase the efficiency of adsorption. In view of coagulant aids, the hardness metal ions would be a better choice at the concentration higher than 10^{-2} mol/L. Addition of 10^{-2} mol/L Ca^{2+} and Mg^{2+} to the solution resulted in the concentrations of humic acid of (0.64 ± 0.17) mg/L and (2.32 ± 0.40) mg/L, respectively, in 48 h with corresponding removal efficiencies of 98.4% and 94.2%. Upon increasing the concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} in the solution to 10^{-1} mol/L, the removal efficiencies were close to 100% after 48 h. Moreover, the effect of Ca^{2+} was superior to that of Mg^{2+} . Decrease in thickness of the electric double layer due to repulsion forces, cationic bridge, destabilization and precipitation might be the major mechanisms to promote the removal of humic acid in solution. On the other hand, the addition of metal ions might have resulted in physical changes in sorption site on the activated sludge, even inactivation, and might have caused negative effects on humic acid adsorption.

Key words: activated sludge; biosorption; hardness metal ions; humic acid; metal ions

腐殖酸广泛存在于自然界中, 是地球上分布最广的天然复杂化合物. 天然水体中腐殖酸的含量一般在几 mg/L 到几十 mg/L 之间^[1]. 研究表明, 天然水体中的腐殖酸是消毒副产物三氯甲烷类物质 (THMs) 的前体物^[2, 3], 受腐殖酸污染的饮用水是大骨节病致病的主要环境影响因素之一^[4, 5]. 随着人们对饮用水的要求不断提高, 水体腐殖酸的去除越来越受到人们的重视. 目前水体腐殖酸的去除方法绝大部分采用混凝沉淀法^[2, 6, 7], 然而单独采用絮凝剂处理含腐殖酸废水效果难以保证, 而且还可能造成二次污染^[4]. 对其它方法的研究主要集中在 1 ~ 10 mg/L 的腐殖酸废水, 如果把这些方法应用在处理腐殖酸浓度较高的源水或废水中, 则成本相对较高, 难以大规模应用.

生物处理法产生的一个后续副产物“剩余活性污泥”具有较大的比表面积, 是一种有多孔结构和胞

外聚合物的絮体, 本身就是一种较好的吸附材料, 对有机物有很好的表面吸附能力. 利用活性污泥对重金属及有毒有害有机物的吸附已经有很多研究^[8~12]. 利用活性污泥吸附去除水体腐殖酸的研究也有一些报道, 并且证明活性污泥对腐殖酸的去除主要是由于生物吸附而非生物降解^[8, 13], 它是一种环境友好型处理材料^[8]. 但是关于腐殖酸吸附的机理目前报道不多, 特别是对于一些天然水体中常见的金属离子对活性污泥吸附腐殖酸性能影响鲜见报道.

本试验主要研究水体中常见的 3 类金属离子 (盐类金属离子、硬度金属离子、水解金属离子) 对好

收稿日期: 2007-01-06; 修订日期: 2007-03-25

基金项目: 浙江省科技厅重大科技攻关项目 (2005C13003, 2003C13011)

作者简介: 冯华军 (1980 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境生物技术, E-mail: fenghuajun2000@163.com

* 通讯联系人, E-mail: shends@zju.edu.cn

氧活性污泥吸附水体腐殖酸性能的影响,以期找到有助于提高处理效果的助凝剂,并结合前人研究,分析其作用机理。

1 材料与方法

1.1 腐殖酸测定步骤^[14, 15]

1.1.1 XAD-2 树脂预处理

将新购的 XAD-2 树脂(罗们哈斯公司生产)放入装有 0.1 mol/L NaOH 的 1 L 烧杯中,每天换 1 次 NaOH 溶液,连续 5 d,然后用乙醇清洗 XAD-2 树脂,并存放在乙醇中备用。

将清洗过的 XAD-2 树脂填入玻璃柱(20 cm × ϕ 1 cm),用约 50 倍体积的蒸馏水过柱,再用约 50 倍体积 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 交替洗涤树脂 3 次,最后以 0.1 mol/L HCl 洗涤树脂。

1.1.2 水样预处理

过滤待测水样,去除泥沙和悬浮物。取 V_1 mL 水样(视腐殖酸浓度而定),用浓盐酸将水样调至 pH < 2,以 4 mL/min 的流速流经填充 XAD-2 的玻璃柱。进完水样后约用 1 倍水样体积的 0.1 mol/L HCl 进柱,再用 0.1 mol/L NaOH 溶液,以 4 mL/min 流速洗脱吸附柱。

1.1.3 腐殖酸测定

收集 50 mL 洗脱液,以 0.1 mol/L NaOH 溶液为参比,用紫外分光光度计(UV-9100)在 254 nm 处测定吸光值,由标准曲线上查出对应水样的腐殖酸含量 c_1 。

$$c_0 = c_1 \times 50 / V_1$$

式中, c_0 为水样腐殖酸含量。

1.2 试验材料

腐殖酸母液:腐殖酸为化学纯(上海生物制品公司),用 0.1 mol/L NaOH 溶液将化学纯的腐殖酸配置成 80 mg/L 的溶液,然后用浓盐酸调至 pH = 7.2。

金属离子溶液:盐度金属离子采用 NaCl;碱度金属离子采用 CaCl_2 和 MgCl_2 ;水解金属离子采用 AlCl_3 和 FeCl_3 ,均为分析纯。

试验污泥:试验污泥取自杭州四堡污水处理厂曝气池,静置 0.5 h 后,倒掉上清液,剩余污泥性状为:TSS(总悬浮固体)9.89 g/L $\pm$ 1.21 g/L、VSS(挥发性悬浮物体)5.81 g/L $\pm$ 0.01 g/L、pH 7.2。

1.3 试验步骤

取 225 个 1 000 mL 广口瓶,依次加入 100 mL 好氧污泥、250 mL 浓度为 80 mg/L 腐殖酸溶液,每瓶分

别再加入 150 mL 某种金属离子溶液(NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 FeCl_3 、 AlCl_3),且每种金属离子溶液均采用 3 个浓度水平,使混合后每瓶样品中该种金属离子的浓度分别为 10^{-1} 、 10^{-2} 和 10^{-3} mol/L,腐殖酸的浓度为 40 mg/L;空白采用 100 mL 好氧污泥和 400 mL 蒸馏水;对照 1 采用 150 mL 各种金属离子的溶液和 250 mL 腐殖酸母液,用 100 mL 蒸馏水替代 100 mL 好氧污泥;对照 2 采用 100 mL 好氧污泥和 250 mL 腐殖酸母液,用 150 mL 蒸馏水替代 150 mL 金属离子溶液。然后放到温度控制在 $28^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温摇床上进行振荡(150 r/min)。分别在 1、4、8、32 和 48 h 取样测定溶液中腐殖酸含量,测定步骤详见 1.1。所有数据均是 3 个平行样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 盐度离子对活性污泥吸附腐殖酸的影响

对照 1 表明投加 Na^+ 基本不影响水体腐殖酸的溶解度(图 1)。当 Na^+ 投加到活性污泥吸附腐殖酸的体系中,与对照 2 相比,腐殖酸的去除速率有了明显提高,尤其是在 4 h 以内的效果更为显著,且 Na^+ 浓度越高,吸附速率越大;但 8 h 以后,加 Na^+ 的作用并不显著,腐殖酸的去除效率不再明显增加;特别是低浓度 Na^+ 溶液(10^{-2} mol/L、 10^{-3} mol/L),8 h 后的吸附效果甚至低于对照 2(未加 Na^+)的效果。

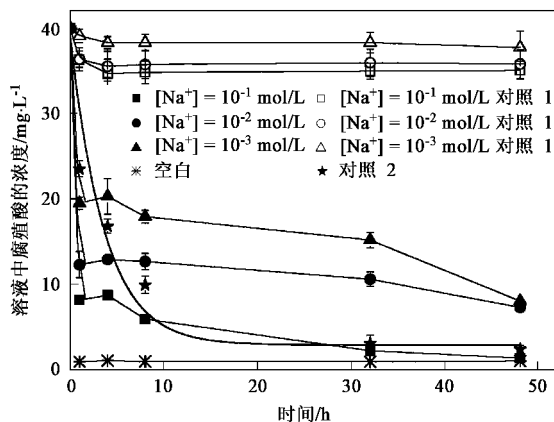


图 1 不同浓度的钠离子对活性污泥吸附腐殖酸的影响

Fig.1 Effect of different concentrations of sodium on adsorption of humic acid by activated sludge

有研究表明离子强度对胶体吸附腐殖酸有促进作用^[8]。在本试验中加入 NaCl 增加了溶液中的离子强度,从而促进了腐殖酸的吸附。离子强度促进腐殖酸吸附效应可用胶体化学理论中的双电层理论来解释^[16, 17],活性污泥可以看成是一种胶体,胶体表面

的总电位不变,增加扩散层及吸附层中的正离子就使扩散层减薄,胶粒间的静电斥力减小,分子间的范德华力变大,因而能导致生物吸附能力增加^[13].

而 8 h 以后,加入 Na^+ 对活性污泥吸附腐殖酸作用不明显的现象可能是因为在 $\text{pH } 6 \sim 8$ 之间,腐殖酸与活性污泥均为负电性^[18],因此在吸附大量腐殖酸以后,胶体本身的负电性变大,与溶液中的腐殖酸之间的斥力再次变大,使吸附速率变慢,甚至低于未加电解质的吸附速率.但经过很长一段时间(120 h)的平衡后,3 种浓度的 Na^+ 溶液中腐殖酸含量均与空白接近(数据未给出),其吸附总效率并未有太大变化.

加入 10^{-2} mol/L 、 10^{-3} mol/L Na^+ 4 h 后的去除效果反而不如对照 2,这可能是由于加入金属离子溶液会改变活性污泥的细胞结构,从而使污泥上的吸附位性质改变或失效.从试验结果来看,金属离子对细胞的改变可能会抑制吸附作用,而且这种抑制作用在 Na^+ 浓度较低时起主导作用,并表现出慢性中毒现象,从投加 10^{-3} mol/L Na^+ 的试验结果表明, Na^+ 在 4 h 左右对污泥的毒性最大.当 Na^+ 浓度达到 10^{-1} mol/L 时,单靠高离子强度对吸附的促进效应超过了因细胞结构改变而产生对吸附的抑制作用,因此总体上表现为促进了活性污泥对腐殖酸的吸附.

综上所述,投加 Na^+ 对活性污泥吸附腐殖酸的作用可能来自两方面:一是高的离子强度有助于腐殖酸的吸附;二是金属离子改变活细胞结构,抑制活性污泥的吸附作用,且 Na^+ 只是在短时间内有助于活性污泥吸附腐殖酸.

2.2 硬度金属离子对活性污泥吸附腐殖酸的影响

水体中的硬度主要是钙、镁离子在水中的总浓度.很多研究表明溶液中加入 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 都会极大地促进腐殖酸的吸附^[19].图 2、3 也表明,在腐殖酸溶液中直接投加 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 有助于腐殖酸的去除.当 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 加入到活性污泥吸附腐殖酸的系统中,与对照 2 相比,腐殖酸的去除效果有明显的提高,加入 10^{-2} mol/L Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 48 h 后溶液中的腐殖酸浓度分别为 $(0.64 \pm 0.17) \text{ mg/L}$ 和 $(2.32 \pm 0.40) \text{ mg/L}$,去除率分别为 98.4% 和 94.2%;当加入 10^{-1} mol/L Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 48 h 后,其去除率均接近 100%.

有研究者推测硬度金属离子提高污泥吸附能力的机理主要包括以下 3 方面^[19]:活性污泥与硬度金属离子之间;腐殖酸与硬度金属离子之间;活性污泥、硬度金属离子与腐殖酸之间的反应.不过具体机理目前还不是很清楚.有研究发现^[20],在腐殖酸的

结构中,腐殖酸的内核存在着羧基、酚基和羟基芳香族化合物等功能团,而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 某些方面可以与这些腐殖酸分子结合在一起.也有研究者推测,腐殖质与这些硬度金属离子之间的反应是通过与结合在羧基、羟基等功能团上的氢离子进行离子交换来实现的^[21].

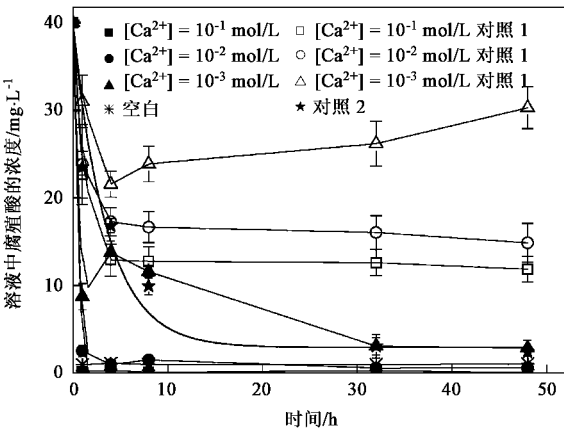


图 2 不同钙离子浓度对活性污泥吸附腐殖酸的影响
Fig.2 Effects of different concentrations of calcium on adsorption of humic acid by activated sludge

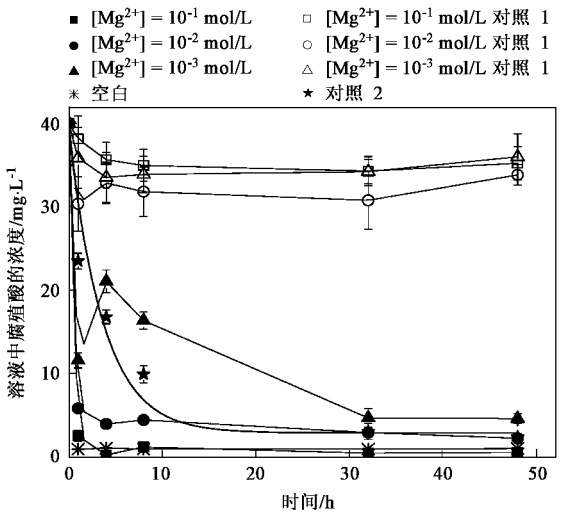


图 3 不同镁离子浓度对活性污泥吸附腐殖酸的影响
Fig.3 Effects of different concentrations of magnesium on adsorption of humic acid by activated sludge

根据生成沉淀的架桥理论, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 还能在腐殖酸与活性污泥之间起到一个架桥作用.由于活性污泥和腐殖酸在 pH 为 $6 \sim 8$ 之间都显负电性,而二价阳离子所产生的范德华力能压制腐殖酸和活性污泥胶体间负电荷产生的排斥力,因此没有出现如盐类金属离子在 8 h 之后促进效果不明显的现象.

当加入 10^{-3} mol/L Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时,同样出现了与 Na^{+} 类似的现象,其去除率在初始阶段要好于对照 1,随着接触时间延长,其去除率增加不明显.这可能是因为金属离子改变了活细胞结构,对吸附产生了抑制作用,导致吸附效果变差.在 4 h 左右溶液中的腐殖酸浓度出现反向上升现象是因为低浓度 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在这时对活性污泥的毒性最大.

综上所述,投加硬度金属离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})对活性污泥吸附腐殖酸有很大的促进作用.其作用机理可能为:① Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可能与腐殖酸内核的羧基、羟基等功能团上的氢离子进行离子交换而促进腐殖酸的吸附去除;② 根据架桥理论, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可能在腐殖酸与活性污泥之间起到架桥作用;③ 溶液中投加 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 引起的离子强度增加促进了腐殖酸的吸附;④ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可能直接与水中的腐殖酸形成沉淀;⑤ 金属离子改变活细胞结构,对活性污泥吸附腐殖酸产生抑制作用.并且 Ca^{2+} 离子促进活性污泥吸附腐殖酸的作用要略优于 Mg^{2+} .

2.3 水解金属离子对活性污泥吸附腐殖酸的影响

水解金属离子(如 Fe^{3+} 和 Al^{3+}),在水溶液中发生水解反应后形成单体、低聚体或高聚体.当无定形氢氧化物过饱和后还会形成氢氧化物沉淀.水解金属离子去除腐殖酸的主要作用机理是共沉淀或吸附^[22~24].当然这个去除过程非常复杂,有许多反应同时发生.投加水解金属离子对腐殖酸吸附效果主要是看投加活性污泥和水解金属离子的量,以及腐殖酸、活性污泥及絮凝剂(水解金属离子)之间的相对反应速率.

直接在腐殖酸溶液中加入水解金属离子对腐殖酸的去除有很明显的效果(图 4、5), Fe^{3+} 对腐殖酸的去除效率达到 98% 以上, Al^{3+} 对腐殖酸的去除效率也在 90% 以上.从图 4 和图 5 中可以看出,当投加 10^{-3} mol/L 的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 时,对腐殖酸的去除效果最佳.但当投加的浓度再增加时,腐殖酸的去除效果反而降低,这可能是由于过量的水解氢氧化物使胶体重新带电再稳造成^[25].

当水解金属离子加入到活性污泥吸附腐殖酸系统中,最佳的投加浓度是 10^{-2} mol/L,(加入 10^{-2} mol/L Al^{3+} 、 Fe^{3+} 48 h 后溶液中的腐殖酸浓度分别为 $0.06 \text{ mg/L} \pm 0.05 \text{ mg/L}$ 和 $0.10 \text{ mg/L} \pm 0.10 \text{ mg/L}$,空白为 $1.06 \text{ mg/L} \pm 0.03 \text{ mg/L}$).而 10^{-3} mol/L 的水解金属离子对腐殖酸的去除效果不仅比同浓度的铝离子对照 1 差,甚至要比对照 2 差,这与上面投加盐度离子和硬度离子的效应类似,即金属离子对活性污泥

中的细胞结构产生影响,从而对污泥吸附腐殖酸产生抑制作用.在这个浓度下,投加铝盐的效果要远远差于投加铁盐的效果,并且 4 h 左右出现的腐殖酸浓度反向上升现象更为显著,这可能是因为铝盐对微生物活性的毒害作用要远远超过铁盐.

综上所述,腐殖酸被水解金属离子去除的主要机理是吸附共沉淀,由于铝离子对活细胞的毒害作用要大于铁离子,因此在活性污泥吸附腐殖酸的系统中,投加低浓度铝离子对腐殖酸的去除效果要差于投加相同浓度铁离子的效果.此外,离子强度、架桥作用也会对腐殖酸的去除有一定的促进作用.

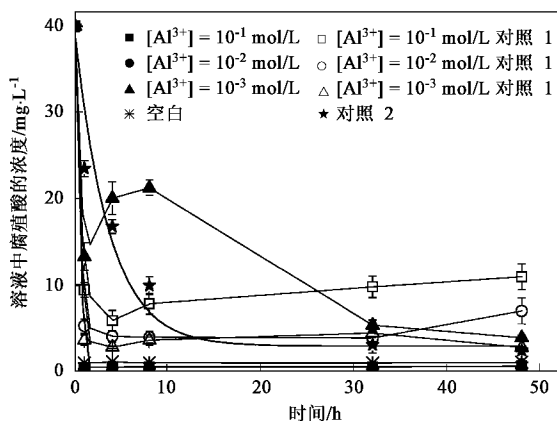


图 4 不同铝离子浓度对活性污泥吸附腐殖酸的影响

Fig.4 Effects of different concentrations of aluminum on adsorption of humic acid by activated sludge

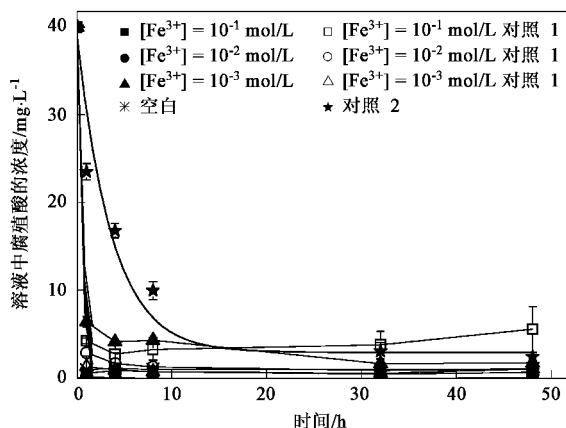


图 5 不同铁离子浓度对活性污泥吸附腐殖酸的影响

Fig.5 Effects of different concentrations of ferrum on adsorption of humic acid by activated sludge

2.4 3 类金属离子对活性污泥吸附腐殖酸效果影响比较

3 类金属离子对活性污泥吸附腐殖酸均有一定的促进作用,在活性污泥吸附腐殖酸的系统中,盐类

金属离子浓度越高对于短期去除腐殖酸效果越好;大于 10^{-2} mol/L 浓度的硬度金属离子能够与活性污泥结合,提高腐殖酸的去除效果;水解金属离子尽管也能提高活性污泥吸附腐殖酸,但是考虑其本身就具有去除水体腐殖酸的作用,不适合作为外加助凝剂.因此,综合考虑,投加 10^{-2} mol/L 以上硬度金属离子对于提高活性污泥去除腐殖酸的效果有较明显的作用,其中 Ca^{2+} 效果要好于 Mg^{2+} .

3 结论

(1) 3 类金属离子对腐殖酸的去除均有一定的促进作用,但是每种金属离子的主要作用机理不同.盐类金属离子对活性污泥吸附腐殖酸的促进作用主要是通过压缩双电层来实现;硬度金属离子对腐殖酸的去除效果主要是架桥作用;水解金属离子促进腐殖酸去除的作用机理为混凝共沉淀.

(2) 外加金属离子可能会使活性污泥上的吸附位性质改变或失效,从而抑制了活性污泥对腐殖酸的吸附,其中铝离子的抑制作用最大.

(3) 考虑到水解金属离子本身就有去除水体腐殖酸的作用,综合比较 3 类金属离子促进活性污泥吸附腐殖酸的效果可知,投加 10^{-2} mol/L 以上硬度金属离子对于提高活性污泥去除腐殖酸的效果最显著.

(4) 利用环境友好型吸附材料“剩余活性污泥”作为吸附水体腐殖酸的吸附剂,辅以硬度金属离子为助凝剂,有助于提高混凝处理对水体腐殖酸的去除效果,降低后续氯消毒过程形成有机氯化物的风险,这对于目前利用受有机物污染的水作为水源水、提高饮用水质量有重要意义.

参考文献:

- [1] Moliner-Martinez Y, Campins-Falco P, Herraes-Hernandez R. Influence of the presence of surfactants and humic acid in waters on the indophenol-type reaction method for ammonium determination [J]. *Talanta*, 2006, **69**: 1038-1045.
- [2] Bratskaya S, Schwarz S, Chervonetsky D. Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate [J]. *Water Research*, 2004, **38**(12): 2955-2961.
- [3] 张永吉,周玲玲,刘志生,等.水中天然有机物的分类特性及其卤代活性[J]. *环境科学*, 2005, **26**(1): 104-107.
- [4] Moriguchi T, Yano K, Tahara M, *et al.* Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **283**(2): 300-310.
- [5] 余孝颖. 内蒙高腐殖酸地下水中碘的分布特征与 IDD 病的关系[J]. *环境科学*, 2000, **21**(3): 56-59.
- [6] 孙又宁,封朝晖,余梅玲. 腐殖酸类物质凝聚及沉淀特性的研究[J]. *腐殖酸*, 2005, **1**: 12-15.
- [7] Seida Y, Nakano Y. Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron [J]. *Water Research*, 2000, **34**(5): 1487-1494.
- [8] Esparza-Soto M, Westerhoff P. Biosorption of humic and fulvic acids to live activated sludge biomass [J]. *Water Research*, 2003, **37**(10): 2301-2310.
- [9] Egil T G. The role of humic substances in the acidification response of soil and water: results of the humic lake acidification experiment (Humex) [J]. *Environment international*, 1994, **20**: 363-368.
- [10] 王亚雄,郭瑾珑,刘瑞霞,等. 微生物吸附剂对重金属的吸附特性[J]. *环境科学*, 2001, **22**(6): 72-75.
- [11] 尹华,叶锦韶,彭辉,等. 酵母菌-活性污泥法吸附处理含铬电镀废水的性能[J]. *环境科学*, 2004, **25**(3): 61-64.
- [12] 叶锦韶,尹华,彭辉,等. 高效生物吸附剂处理含铬废水[J]. *中国环境科学*, 2005, **25**(2): 245-248.
- [13] Zhou J L. Biosorption and desorption of humic acid by microbial biomass [J]. *Chemosphere*, 1992, **24**(11): 1573-1589.
- [14] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, **15**(4): 463-466.
- [15] 黄君礼,鲍治宇. 紫外吸收光谱法及其应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.
- [16] Banks C J, Zhou J L. The mechanism and application of fungal biosorption to colour removal from raw waters [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1992, **54**: 192-196.
- [17] Vreysen S, Maes A. Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides [J]. *Applied Clay Science*, 2007, doi: 10.1016/j.clay.2007.02.010.
- [18] Weber W J, Voice T C, Jodellah A. Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics [J]. *Journal American Water Works Association*, 1983, **75**(12): 612-619.
- [19] Duan J, Wilson F, Graham N, *et al.* Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions [J]. *Desalination*, 2003, **151**(1): 53-66.
- [20] Suo W H, Qiang Z A, Sheng W L. Immobilization study of biosorption of heavy metal ions onto activated sludge [J]. *Journal of Environmental Science*, 2004, **16**(4): 640-645.
- [21] Stumm W, Morgan J. Aquatic chemistry-chemical equilibria and rates in natural waters [M]. Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [22] Dentel S K, Gossett J M. Mechanisms of coagulation with aluminum salts [J]. *Journal American Water Works Association*, 1988, **80**: 187-198.
- [23] Ching H W, Elimelech M, Hering J G. Dynamics of coagulation of clay particles with aluminum sulfate [J]. *Env Eng ASCE*, 1994, **120**: 168-189.
- [24] Bose P, Reckhow D A. The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation [J]. *Water Research*, 2007, **41**(7): 1516-1524.
- [25] Shi B, Wei Q, Wang D, *et al.* Coagulation of humic acid: The performance of preformed and non-preformed Al species [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **296**(1-3): 141-148.