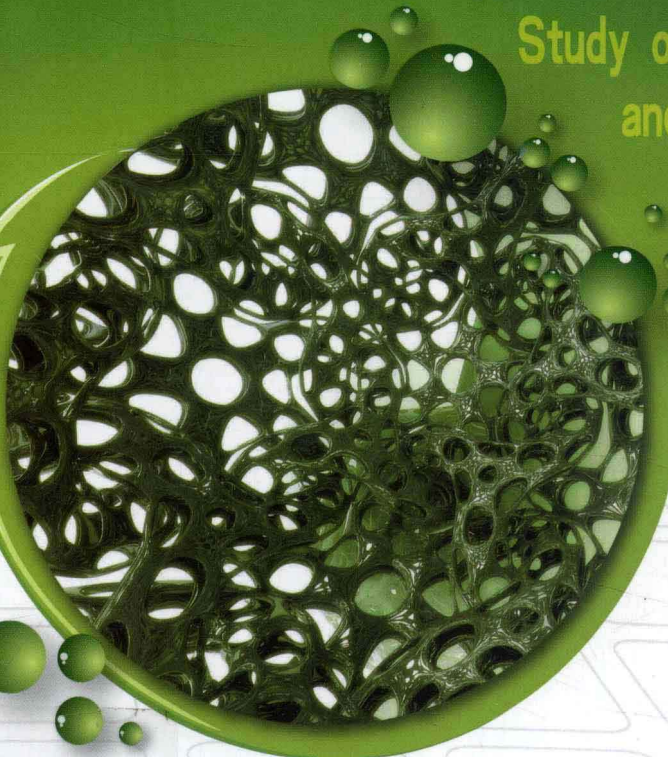


废麦糟生物吸附剂

深度净化水体中砷、镉的 机理及应用

陈云嫩 著



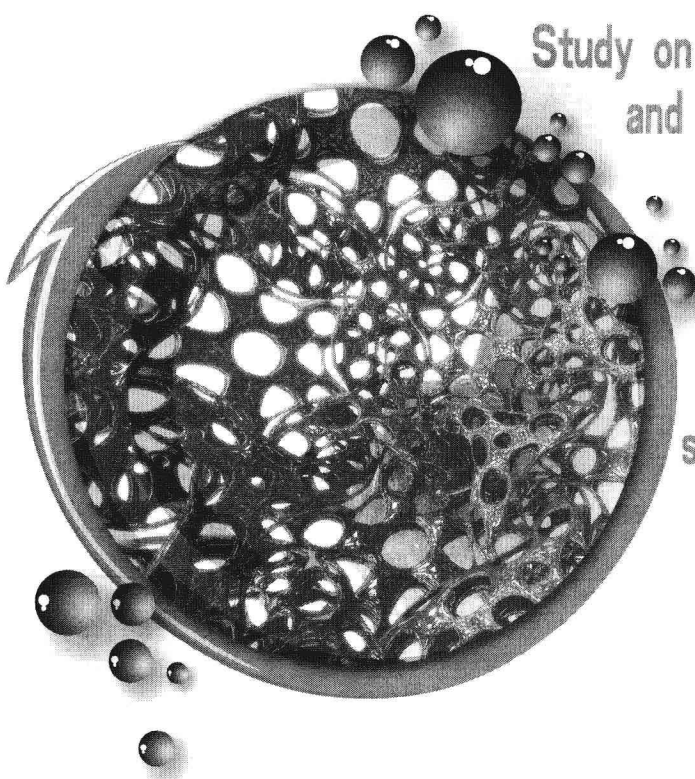
Study on the mechanism
and application of
deeply purifying
arsenic and
cadmium from
waters by biosorbent
spent grains



化学工业出版社

废麦糟生物吸附剂 深度净化水体中砷、镉的 机理及应用

陈云嫩 著



Study on the mechanism
and application of
deeply purifying
arsenic and
cadmium from
waters by biosorbent
spent grains



化学工业出版社

· 北京 ·

基于生物吸附法快速、经济、不可逆、环境友好等特性以及废麦糟量大易得的特点,同时为了顺应我国于2007年7月1日起在全国范围实施的新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2005)著此书。本书选择废麦糟作为生物吸附剂的原料,以工业废水中具有代表性的阴离子砷(Ⅲ,Ⅴ)及阳离子镉(Ⅱ)为处理对象,提出了“废麦糟生物吸附剂深度净化水体中砷、镉”新思路,系统研究了生物吸附剂处理工艺参数及净化机理;突破了传统工艺处理过程需将As(Ⅲ)氧化成As(Ⅴ)再进行处理的技术瓶颈,实现了高效净化脱除水中砷、镉离子的目标,对废(污)水的吸附处理技术理论研究和技术应用具有较强的推动作用。

本书可供环境工程、市政工程等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考,也可供高等学校相关专业师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

废麦糟生物吸附剂深度净化水体中砷、镉的机理及应用/陈云嫩著. —北京:化学工业出版社,2011.3

ISBN 978-7-122-10430-4

I. 废… II. 陈… III. ①生物膜(污水处理)-吸附-砷-特性-研究②生物膜(污水处理)-吸附-镉-特性-研究 IV. X703

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第019868号

责任编辑:刘兴春

装帧设计:杨北

责任校对:吴静

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京彩云龙印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张10 字数165千字 2011年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:85.00元

版权所有 违者必究

前 言

过去的 100 年间,随着人类活动范围和强度的增加,人类对重金属的开采、冶炼、加工及商品制造也日益增多,由此排放的废水量也大幅度增加。从 2006 年全国环境统计公报的数据来看,全国废水排放总量 572.8 亿吨,比 2005 年增加 9.2%,其中工业废水排放量 265.2 亿吨,占废水排放总量的 46.3%,比 2005 年增加 10.2%。而这些工业企业排放的废水中可能含有对地下水和地表水造成污染的重金属污染物(包括砷、镉、铅、汞、铬等),这些重金属污染物进入水生生态系统后不能被生物降解,不仅会在环境中驻留数百年甚至更久,而且可能通过食物链转移到生物和人体内,通过一段时间的积累,生物和人体内这些元素含量也大幅度增加。当其含量超过生物和人体所能忍受的临界值时,生物和人体某些组织和系统就产生病变,如泰国东南部的皮肤癌;中国台湾省的黑脚病(或黑足病, blackfoot disease);由于吸入 Cr^{6+} 化合物到血液中夺取部分 O_2 ,使血红蛋白变成高铁血红蛋白,红细胞携气机能障碍,发生内息,以及其他一些疾病。

本书选用砷和镉两种金属作为研究对象,主要是基于以下几个方面考虑。

(1) 砷、镉广泛地分布并共存于自然界,是水环境中常见的化学毒物,在工业、农业中广泛应用而易造成环境污染。除了工业性造成的砷污染外,地球化学分布的不均衡性,在一些地区地下水中的砷含量非常高,人通过饮水后健康受到严重影响。我国大陆自 1976 年以来,已在多个省、自治区发现砷中毒病区,仅在新疆、内蒙古、贵州、山西等受威胁人口就达 200 万,查出地方性砷中毒病人 17000 余人。而中国台湾省在 20 世纪 60 年代就有砷中毒的报道(病区人口 15 万)。我国砷、镉污染情况较重且区域广,其中许多区域为砷、镉污染共存。

(2) 为了顺应我国于 2007 年 7 月 1 日起在全国范围实施的新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2005),即将饮用水砷标准从 0.050mg/L 降低到 0.010mg/L,而镉的标准为 0.005mg/L。

(3) 砷、镉的工业应用以及对环境的潜在危害。英国剑桥大学的雷文斯克罗夫特于 2007 年在伦敦举行的英国皇家地理学会年会上报告说, 目前至少 70 个国家的水源存在砷污染问题, 其中一半以上在南亚和东亚地区。全球至少 1.37 亿人的饮用水源含砷量过高, 这可能增加人们的患癌风险。

(4) 联合国粮农组织和世界卫生组织将砷、镉分别列为第二、第三位需要优先研究的食品污染物 (排在第一位是黄曲霉毒素), 砷、镉还被美国疾病预防控制中心 (CDC) 和国际癌症研究机构 (IARC) 确定为第一类致癌物, 许多国家也把水中的砷、镉列为优先控制的污染物之一。

(5) 将砷作为较难去除阴离子的代表, 尤其是 As(III) , 镉作为较难去除阳离子的代表。虽然目前有不少专家针对水中 As(V) 的直接处理进行了研究, 但是对水中 As(III) 的研究基本上是建立在先将 As(III) 氧化成 As(V) 再进行处理, 而直接将 As(III) 从水中除去的报道基本没有。

因此, 如何去除并控制饮用水中砷、镉是目前国内外的研究热点。

著者长期从事废 (污) 水治理技术方面的研究, 尤其是采用吸附法处理废 (污) 水时其吸附机理及现场应用等方面有一定的积累。本书总结了著者多年来所做的研究工作, 希望该书能对废 (污) 水的吸附处理技术理论研究和技术应用起到一定的推动作用。

本书的研究工作得到了中南大学柴立元教授、舒余德教授、杨志辉教授、王云燕教授等的悉心指导和帮助, 在此表示衷心的感谢。最后, 感谢江西理工大学在各方面所提供的支持和帮助。

由于废 (污) 水的吸附处理技术所涉及的学科领域很多, 吸附过程极为复杂, 相关研究工作还在深入进行中, 加上著者的学识水平有限, 书中难免有欠妥之处, 敬请读者不吝指教。

著者
2011 年 3 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 砷、镉在水体中的污染现状	1
1.1.1 水体中砷的来源	1
1.1.2 水体中砷的毒害性	2
1.1.3 砷在水体中的污染现状	3
1.1.4 水体中镉的来源及其毒害性	4
1.1.5 镉在水体中的污染现状	5
1.2 水体中砷、镉污染的治理现状	6
1.2.1 化学沉淀法	6
1.2.2 离子交换法	9
1.2.3 膜分离法	9
1.2.4 电解法	10
1.2.5 氧化法	10
1.2.6 吸附法	11
1.2.7 活体生物法	12
1.3 砷、镉污染治理的发展趋势	13
1.4 废麦糟的利用	14
1.4.1 废麦糟在饲料行业的利用	14
1.4.2 废麦糟在食品行业的利用	15
1.4.3 废水中污染物的吸附剂	16
1.5 本书研究内容与基本框架	17
1.5.1 研究目的及意义	17
1.5.2 内容和基本框架	18
第 2 章 理论基础	20
2.1 吸附的基本概念	20
2.2 液相吸附的基本理论	21
2.2.1 吸附基本原理及分类	21

2.2.2	吸附平衡、平衡吸附量与吸附等温线	23
2.2.3	吸附模型及其发展	24
2.3	活性炭吸附	28
2.3.1	活性炭定义	28
2.3.2	活性炭的基本结构、孔结构及表面化学结构	28
2.3.3	活性炭的性质	32
2.4	生物吸附	34
2.4.1	活体生物吸附剂	34
2.4.2	废生物吸附材料	38
2.4.3	吸附机理研究	39
2.5	生物吸附的主要影响因素	43
第3章	废麦糟生物吸附剂的结构表征	46
3.1	废麦糟的形貌表征	46
3.2	废麦糟表面的普通物理化学特性	47
3.3	废麦糟的电荷表征及其酸碱特性	47
3.4	元素分析 (ICP)	49
3.5	纤维素、半纤维素以及木质素的含量测定	50
3.6	能谱分析	50
3.7	红外光谱分析	51
3.8	小结	52
第4章	废麦糟生物吸附剂深度净化砷的行为研究	54
4.1	水体中砷的形态分布	54
4.2	废麦糟生物吸附剂深度净化砷的主要影响因素	59
4.2.1	改性剂	59
4.2.2	酸碱度	60
4.2.3	废麦糟粒度及投加量	61
4.2.4	溶液初始浓度及反应温度	63
4.3	废麦糟液相吸附砷的行为剖析	64
4.3.1	吸附模型的建立	64
4.3.2	吸附热力学行为	66
4.4	废麦糟深度净化砷的机理研究	69
4.4.1	傅立叶红外变换光谱 (FTIR)	70
4.4.2	物相分析	72

4.4.3	能谱及电镜分析	75
4.5	小结	76
第5章	废麦糟生物吸附剂深度净化镉的行为研究	78
5.1	水体中镉的形态分布	78
5.1.1	pH 值对 Cd(II) 离子羟基配位平衡的影响	78
5.1.2	pH 值对 Cd(II) 离子形成羟合配离子形态的影响	80
5.2	废麦糟生物吸附剂深度净化镉的主要影响因素	82
5.2.1	改性剂	82
5.2.2	pH 值	83
5.2.3	废麦糟生物吸附剂粒度及投加量	84
5.2.4	溶液初始浓度及反应温度	85
5.3	废麦糟深度净化镉的行为剖析	86
5.3.1	吸附模型的建立	86
5.3.2	吸附热力学行为	88
5.4	废麦糟深度净化镉的机理研究	89
5.4.1	表面配合作用	89
5.4.2	氢氧化物沉淀作用	93
5.5	小结	94
第6章	废麦糟生物吸附剂深度净化砷、镉的动力学研究	96
6.1	控制步骤性质的确定	97
6.1.1	表观吸附动力学	97
6.1.2	微观吸附动力学	97
6.1.3	吸附速率	100
6.1.4	吸附动力学模型	101
6.1.5	反应时间对废麦糟净化性能的影响	104
6.1.6	吸附动力学行为	105
6.2	废麦糟生物吸附剂的动态吸附性能	112
6.2.1	穿透曲线的测定	112
6.2.2	废麦糟净化效果与流速的关系	113
6.2.3	废麦糟净化效果与初始浓度的关系	115
6.2.4	废麦糟净化效果与吸附床高度的关系	115
6.3	动态吸附穿透曲线的数学模拟	117
6.3.1	吸附模型的建立	118

6.3.2	模型方程的数值求解	119
6.3.3	穿透曲线模拟结果与分析	121
6.4	小结	124
第7章	废麦糟生物吸附剂的砷、镉解吸及其循环利用	126
7.1	砷、镉在废麦糟上的解吸特征研究	126
7.1.1	解吸剂及其浓度对解吸率的影响	126
7.1.2	反应温度对解吸率的影响	128
7.2	废麦糟生物吸附剂的再生及循环利用	129
7.2.1	废麦糟生物吸附剂的静态吸附、解吸和再生	129
7.2.2	废麦糟柱动态解吸、再生及其循环利用	130
7.3	小结	131
第8章	废麦糟生物吸附剂处理砷、镉实际废水的工艺	132
8.1	其他阴、阳离子的影响	132
8.1.1	离子强度的影响	132
8.1.2	其他共存阴离子的影响	134
8.1.3	其他共存阳离子的影响	136
8.2	砷、镉离子共存的行为	138
8.3	砷、镉实际冶炼废水处理研究	140
8.3.1	废水水质	140
8.3.2	试验用试剂	141
8.3.3	试验仪器和设备	141
8.3.4	试验方法及元素分析方法	142
8.3.5	静态吸附性能实验	142
8.3.6	废麦糟的动态吸附性能	144
8.4	毒性特征浸取试验	146
8.5	小结	147
参考文献		148

第 1 章 绪 论

1.1 砷、镉在水体中的污染现状

1.1.1 水体中砷的来源

砷 (As) 是一种类金属, 由于它的很多特性与重金属相似, 因此有时将其归为重金属之列。砷的相对原子质量是 74.9261, 相对密度是 5.727, 其在自然界中的丰度排第 20 位, 广泛存在于溶积岩中, 主要与硫形成矿物质。伴随着采矿、冶炼、玻璃制造、农药和木材防腐剂的生产和, 相当数量的砷进入环境。在环境中砷以有机砷和无机砷两种形式存在, 但在天然水体中无机形式占主导地位。砷因氧化还原电位不同而以 4 种价态存在, 即 +5、+3、0、-3 价, 其中亚砷酸盐 [As(III)] 和砷酸盐 [As(V)] 是其主要存在形式, 很少以单质砷 (As) 的形态存在。

砷酸和砷酸盐化合物被大量用于冶金、纺织、涂料颜料和陶瓷、化工、合金、硫酸、皮毛、燃料等工业生产中, 其他的工业污染源有有机化工、无机化工、石油炼制以及稀土工业。在农业和林业方面, 砷与杀虫剂、杀菌剂、杀鼠剂等农药以及除草剂也有广泛的联系。例如, 矿山金属开发所排出的酸性废水中含砷可达几十毫克每升, 含砷的矿坑水有的高达数百毫克每升。巴黎绿、亚砷酸钙及杀虫剂的生产废水中也可能含有数百毫克每升的砷。硫酸厂排出的废水中砷的含量为几十毫克每升。

砷的其他工业应用包括木材加工和皮革的防腐剂、羊皮浸渍剂、玻璃制造脱色剂、磷酸盐洗涤剂的助洗剂和预浸剂。其他也存在于颜料生产和铅弹制造过程中以及以杂质存在于肥料工业煅烧过的磷酸盐中。

砷也是很多煤中的常见成分, 一些 Appalachian 煤中的砷含量高达 100mg/kg。因此砷常出现在燃煤电厂灰池的废水中。pH 近中性和好氧系统中三价砷缓慢的转化为更为稳定的五价砷, 但砷在飞灰池中既以亚砷盐形式也以砷酸盐的形式存在。

有色金属冶炼废水中含有砷也早有报道。砷的可溶浓度既取决于砷化物的特性，也取决于水的 pH 值。如某金矿萃取过程的废水在 pH=9.5 时含有可溶性砷 10.1mg/L；而另一种废水在 pH=3.1 时，可溶性砷为 6.0~22.0mg/L。

有报道，来自一家硫酸生产厂的废水中含有 200~500 10.1mg/L 的总砷。该厂的二氧化硫是煅烧硫化物矿石获得的，而矿石中的砷组分导致了高浓度的砷。表 1-1 简列了已报道的各种工业废水中的砷含量。

表 1-1 已报道的各种工业废水中砷的含量

来源	砷浓度/(mg/L)		来源	砷浓度/(mg/L)	
	总砷	可溶性砷		总砷	可溶性砷
杀虫剂制造	362	—	硼酸生产	—	0.04~0.92
金矿提取	910	10.1	氨生产	430	—
	1012	132	木制品加工	—	13~50
矿山酸性废水	—	6.0~22.0	地热电厂冷凝水	11	—
	2.3	—	蒸汽发电厂清洗水	0~310	—
硫酸生产	200~500	—	石油炼制	0~0.48	—
锌矿提取	—	0.1~0.68	涂料、油墨制造	0~0.80	—
三氧化砷生产	310	—	洗衣房废水	0~1.60	—
电解铜精炼	—	0.001~51	瓷器上釉	0~2.80	—
洗煤滤液	—	0.76			

1.1.2 水体中砷的毒害性

大量的砷化物通过化学过程和生物转化以不同形态存在于水、底泥、土壤、植物、海洋生物和人体内，并且在各种砷化物之间形成循环。无机砷主要以亚砷离子（AsO₂⁻）和砷酸离子（AsO₄³⁻）的形式存在于水中。通常五价砷 [As(V)] 多出现在氧化环境中，而三价砷 [As(Ⅲ)] 在缺氧和还原的环境中存在，后者的迁移性大于前者。在溶解氧存在的情况下，亚砷酸盐最终氧化为毒性较低的砷酸盐。这种阴离子的氧化态对一些处理工艺的除砷效率有明显影响。

砷的毒性与它的化学性质和富存价态有很大的关系。单质砷不溶于水，摄入有机体后几乎不被吸收而完全排出，一般无害；但是有许多砷酸盐易溶于水，如亚砷酸酐、砷酸酐、亚砷酸钠、砷酸钠。亚砷酸酐溶于水形成亚砷酸，比砷酸的毒性大。As³⁺ 对细胞毒性最强，尤以三氧化二砷（俗称信石、砒霜等）的毒性最为剧烈，其溶解度可高达 30%。As³⁺ 进入人体内，除了对线粒体呼吸作用有明显的作⤵用外，还可与酶蛋白的巯基（—SH 基）反应

结合形成特定的结合物，抑制酶的催化作用，阻碍细胞的呼吸而显毒性作用，从而影响神经系统和毛细血管的通透性，对皮肤和黏膜有刺激作用。经黏膜（包括阴道）或皮肤吸收的砷及化合物，主要沉积在毛发、指甲、骨、肝和肾等器官。砷中毒后会出现恶心、呕吐、腹痛、四肢痛性痉挛，最后导致昏迷、抽搐、呼吸麻痹而死亡。如果是慢性中毒，也会导致肝肾损害与多发性周围神经炎，最终可致肺癌、皮肤癌。 As^{5+} 毒性不强，当吸入 As^{5+} 时，产生中毒症状较慢，要在体内被还原转化为 As^{3+} 后才发挥其毒性作用。需要注意的是，砷在生物体内可以进行不同价态之间的互相转化，无机砷在生物体内可以发生甲基化作用，生成毒性更大的三甲基砷。砷也是致癌、致突变因子，对动物还有致畸作用。天然水中含微量的砷，其质量浓度通常在 $1 \sim 2 \mu\text{g/L}$ 。通常水中含砷量高，除了地质因素外，主要来源于农业和林业使用砷化合物药剂，包括杀虫剂、杀菌剂、杀鼠剂和除草剂，还有冶金、化工、化学制药、制革、纺织、木材加工、玻璃、油漆颜料和陶瓷等工业废水对天然水体的污染。

砷具有积累性中毒作用，砷对人的中毒剂量为 $0.01 \sim 0.05\text{g}$ ；致死量为 $0.06 \sim 0.20\text{g}$ ；在含砷化氢为 1mg/L 的空气中，呼吸 $5 \sim 10\text{min}$ ，可发生致命性中毒。砷的毒性往往不易被人察觉，据报道砷化合物即使达到剧毒浓度（ 100mg/L ）时，人仍不易察觉。它既不改变水的颜色和透明度，也基本不影响水的气味。长期饮用高砷水会导致皮肤有过多的色素沉着以及手脚角质物质的生成，很可能进一步发展为皮肤癌。研究表明，长期饮用高砷水会使人体产生黑变病、角化症和癌症等一系列的健康问题，且爆发肺癌、膀胱癌、皮肤癌以及其他癌症的概率高达 10% 。急性砷中毒将严重损害消化系统和呼吸系统，引起腹部剧痛、呕吐、腹泻、血尿，如不及时送往医院， 24h 内可能死亡。另外对植物来讲，砷的毒害作用在于其阻碍了作物中水分的输送，使作物根部以上的地上部分氮和水分的供给受到限制，造成作物枯黄，导致粮食减产，造成经济损失。

1.1.3 砷在水体中的污染现状

随着发展中国家工业化进程的不断加快，全球范围内砷循环也不断加快，从而导致全球范围内砷污染成为一个非常突出的环境问题，水体中砷的毒害在许多国家均有报道。近年来，孟加拉、墨西哥、越南、智利、阿根廷、澳大利亚、加拿大和印度等国家和地区砷污染问题导致几千万人受到危害。世界卫生组织（WHO）的报告指出，孟加拉地下水砷浓度达

2mg/L, 甚至高达 12mg/L。1993 年世界卫生组织饮用水指南中砷的标准由 0.05mg/L 降低至 0.01mg/L, 包括美国等国家先后均采纳了此标准。孟加拉至少有八千五百万人长期饮用含砷的地下水, 据估计由饮用水中高浓度砷引发的癌症导致死亡的人数达 200000~270000。由于长期用污染的地下水灌溉致使土壤中砷浓度高达 80mg/kg, 是未污染土壤的砷浓度的 10 倍, 从这种土地收获的农产品对人及动物均有很大的危害。在美国, 据报道有上千万人每天饮用含砷的自来水, 如美国的奥克兰市饮用水中砷的含量超过了 50 μ g/L。被报道的美国 25 个州中饮用水砷含量虽然比孟加拉要低的多, 但都达到了潜在致癌的水平。我国的砷污染情况也不容乐观, 在 1980 年、1982 年和 1984 年对新疆奎屯地区井水中含砷量的调查表明, 分布在 87 个村庄的 141 口井水含砷量过高, 最高的一口井含砷 0.88mg/L; 高砷井水区面积达 1200km², 饮用高砷井水人口达 50760 人。而内蒙古、河套、台湾等地饮水中含砷量高达 0.2~2.0mg/L, 严重超过我国现行地表水环境质量标准 ≤ 0.05 mg As/L (GB 3838—2002), 导致地方性砷中毒。2000 年初, 湖南郴州市苏仙区和永兴县连续两次发生砷污染事故, 导致 220 多人住院治疗, 40hm² 农田抛荒。2001 年, 广西河池五好矿发生严重的砷污染问题, 导致 115 人急性中毒。2002 年 7 月, 湖南衡阳县界牌镇发生了一起严重的群体砷中毒事件, 100 余人急性砷中毒, 其中有儿童还有孕妇。

1.1.4 水体中镉的来源及其毒害性

镉在地壳中以痕量元素形式出现, 在重金属中是丰度仅次于汞的元素之一。镉是水迁移元素, 除硒化镉、硫化镉和氧化镉极微溶于水外, 其他的镉化合物均溶于水。在水体中镉主要以 Cd²⁺ 形态存在, 以及与天然水中的 Cl⁻、OH⁻、SO₄²⁻、NH₃ 等无机配位体生成多种可溶性配合物, 如 Cd(OH)₂、Cd(OH)⁺、HCdO₂⁻、CdCl₂、CdCl⁺、CdCl₄²⁻、CdHSO₄⁺、Cd(NH₃)₂²⁺、Cd(NH₃)₅²⁺、Cd(HCO₃)₂ 等。

镉及其化合物广泛用于电镀、颜料和涂料、塑料以及银-镉电池。镉既是一种用途广泛的金属, 又是一种十分有毒的元素。在所有的金属元素中, 镉是对人体健康威胁最大的有害元素之一。镉及其化合物不是生命活动所必需的元素, 人体中的镉全部是从外界环境中摄取而蓄积的。由于镉化合物大多溶于水, 因此不论从消化道、呼吸道都能被吸收进入机体, 对全身器官系统发生作用。

几乎所有的镉及其化合物都是有毒的，而且其生物半衰期长，排泄缓慢。当环境受到镉污染后，镉可在生物体内富集，通过食物链进入人体引起慢性中毒。进入人体的镉，一部分与血液中的血红蛋白结合，一部分与低分子金属硫蛋白结合形成镉硫蛋白，然后随血液分布到内脏器官，最后主要蓄积于肾脏和肝脏中，引起肾功能障碍，干扰免疫球蛋白的制造，从而降低机体的免疫能力。其中，肾脏可吸收进入体内近 $1/3$ 的镉，是镉中毒的“靶器官”。其他脏器如脾、胰、甲状腺和毛发等对镉也有一定量的蓄积。由于镉损伤肾小管，病者出现糖尿、蛋白尿和氨基酸尿，特别是使骨骼的代谢受阻，造成骨质疏松、萎缩、变形等一系列症状。烟草对镉有很强的吸收和蓄积作用，所以，吸烟能够明显地增加镉在人体内的含量。另外，镉对人体的危害还在于镉对人体骨骼中钙的置换作用而产生脱钙现象，导致骨质疏松、骨质软化而使骨骼变形，严重者能够引起骨折，以致死亡。这就是镉污染曾使日本富士山县神通川流域发生震惊世界的“骨痛病”症状。污染严重地区的发病率最高可达 20% 以上。此病始发于 1931 年，爆发于 20 世纪的 40~50 年代，至 1968 年 5 月日本厚生省才认定为镉中毒。依据国外研究，镉中毒还会引发心血管病和糖尿病与癌症（如骨癌、胃肠癌、食道癌、直肠癌、肝癌、前列腺癌）等高危病种。

1.1.5 镉在水体中的污染现状

随着工业的发展，镉对环境的污染越来越严重，镉污染已成为危害生态环境和人畜健康最严重的公害之一。联合国环境规划署 1984 年提出具有全球意义的 12 种有害物质中镉被列为首位。少量镉持续进入体内可因长期积累而具有一定的致癌、致畸、致突变作用。2003 年，Johnson 等在 Nature Medicine 报道：即便是低于联合国粮农组织（FAO）和世界卫生组织（WTO）规定的安全剂量的镉在动物体内仍可以模拟雌激素作用而导致子宫癌、早熟等，而且镉污染会通过母体传给婴儿。即使镉浓度很小，也可在藻类和底泥中积累，被鱼和贝吸收、吸附，产生食物链浓缩，从而造成动物性食品的污染，对人类健康造成了极大的威胁。镉在高等海洋脊椎动物的肾组织中含量较高，哺乳动物体内含镉量随年龄的增加更明显。湖北省卫生厅通报 2003 年食品污染物监测结果显示：湖北省动物肾脏中镉超过国家标准值 100 倍。据不完全统计，我国目前遭受镉污染的农田约 20 万亩。部分地区土壤作物受镉污染导致“镉米”的地区有：沈阳张士灌区，上海移川灌区，广东的广州、韶关，广西的阳朔，湖南的衡阳，江西的大余等。2006 年 10

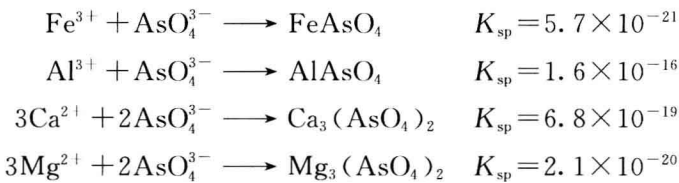
月 19 日，贵州省赫章县土法冶炼厂的现场调查结果表明：土壤中镉含量平均高出 55 倍左右，当地居民的生活用水镉含量高达 11g/L，当地居民的健康已经受到镉污染的严重影响，平均水平达 28.16g/g。由于镉污染范围广，分布面积大以及对生态系统和人类健康造成的危害是其他重金属污染所不及的，不少专家认为镉污染是当今比汞污染更为严重的公害之一。

1.2 水体中砷、镉污染的治理现状

砷、镉对环境的污染一旦形成，将很难在环境中消除，特别是对水体的污染，最终可以通过食物链或地面水、地下水进入人体而危害人类健康。面对全球水体砷、镉污染的严重状况，亟需研究、开发高效经济的水中砷、镉处理技术，以尽快地解决水体砷、镉污染对人类生存的威胁。水中砷、镉污染的去除方法与其他金属一样，常规处理方法分为三类，即物理法、化学法和生化法。目前，国内外有关处理工业含砷废水的几种常见方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、电解法、氧化法、吸附法和活体生物法等。

1.2.1 化学沉淀法

可溶性的砷能够与许多金属离子形成难溶化合物：



化学沉淀法就是利用这一特性，常加入铁、铝、钙、镁盐及硫化物等作沉淀剂，经过滤除去水中的砷。一些化学沉淀剂对含砷废水的处理效果详见表 1-2。化学沉淀法是目前应用范围最广、操作最简便的处理方法，但需要大量的化合物，而且在最终产物的处理上有很大的局限性，其产生的大量含砷和多种重金属的废渣无法利用，长期堆积则容易造成二次污染。

表 1-2 一些化学沉淀剂对含砷废水的处理效果

化学沉淀剂	砷离子种类	适宜的 pH 值	去除率/%
硫化钠	砷酸盐	7	80
	亚砷酸盐	无沉淀	0
	砷酸盐	12	95

续表

化学沉淀剂	砷离子种类	适宜的 pH 值	去除率/%
石灰	亚砷酸盐	12	95
	砷酸盐	10	80
苛性碱	亚砷酸盐	无沉淀	0
	砷酸盐	8	94
硫酸铁	亚砷酸盐	无沉淀	0
	砷酸盐	9	90
氯化铁	亚砷酸盐	8	95
	砷酸盐	7-8	90
明矾	亚砷酸盐	7-8	95

常见的化学沉淀法有中和沉淀法、混凝共沉淀法和硫化沉淀法。

(1) 中和沉淀法

该法是最传统的除砷、镉方法，其特点是在去除砷、镉离子的同时能中和各种酸及其混合液。在酸性废水处理中主要的碱性中和剂有 NaOH（烧碱）、Ca(OH)₂（熟石灰）、氨水、白云石、石灰石、电石渣等，其中石灰应用最为普遍，它价廉易得，中和反应效果好，石灰经消解后能与废水中的砷反应生成亚砷酸钙、砷酸钙等沉淀物，但由于砷酸钙和亚砷酸钙在水中的溶解度较大，且沉淀物沉降缓慢，出水硬度高，因此处理后排水中砷的浓度通常达不到国家排放标准。于秀娟等用Mg(OH)₂来处理含镉酸性废水，去除率可达98%以上。Mg(OH)₂经轻烧处理变成MgO后，仍可以处理含镉废水，且可多次使用。马艳飞等探讨Mg(OH)₂吸附镉的机理，进一步证实Mg(OH)₂活性大、吸附能力强的特性。陈晋阳等针对无定形氢氧化铁对水溶液中镉离子的吸附机理的研究表明，吸附镉离子后的氢氧化铁中的氧和铁都有电子的向内转移，吸附时氢氧化铁是作为得电子的路易斯酸，被吸附的镉是作为给电子的路易斯碱参加吸附的。中和沉淀法虽能除去废水中大部分镉离子，但反应速度较慢，渣量大，易堵塞管道，且堆放的沉渣会造成二次污染。

(2) 混凝共沉淀法

该法是目前在工业生产和处理生活饮用水中应用得最广泛的除砷方法。据美国环境保护协会（USEPA）总结，使饮用水的含砷量符合当前饮用水标准量的最有效处理方法是使用铁盐和铝盐絮凝以及用石灰软化。混凝沉淀主要是借助加入或废水中原有的Fe²⁺、Fe³⁺、Al³⁺等离子，并用碱将废水调到适当的pH值，使其水解形成氢氧化物胶体，这些氢氧化物胶体能把

AsO_4^{3-} 、 $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{AsO}_2)_3$ 、 CaF_2 及其他杂质吸附在表面, 在水中电解质的作用下, 氢氧化物胶体相互碰撞凝聚, 并将其表面吸附物(砷化物)包裹在凝聚体内, 形成绒状凝胶下沉, 达到除砷的目的。常用的絮凝剂有铝盐(如硫酸铝、聚合硫酸铝等)和铁盐(如三氯化铁、硫酸铁、硫酸亚铁、聚合硫酸铁等)。有时使用单一絮凝剂不能达到规定的排放标准, 而且絮凝剂的一次性用量大, 不但提高成本, 而且污泥量增加, 这时可使用复合絮凝剂分段除砷。有研究证明, 多种絮凝剂混合处理最有效方案的是氢氧化钙和氯化铁混合使用, 其除砷效率可达 99% 以上。铁盐对 $\text{As}(\text{V})$ 的去除效果要远大于对 $\text{As}(\text{III})$ 的去除效果, 因此在处理时有必要对砷进行氧化。另外, 在反应后的废水中加入微量助凝剂如聚丙烯酰胺也是有实际意义的, 它可将分散的砷酸盐、亚砷酸盐、氟化钙等形成稳定的配合物, 强化共沉淀效应, 使沉淀更完全, 沉淀时间更短。周淑珍采用聚合硫酸铁不仅除镉效果明显, 对废水中的 As 也是极好的共沉剂。该法在贵冶废水处理中使用, 无需新增任何设备, 因而投资省, 操作简单。但聚合硫酸铁的价格较高, 运行费用相对较高。

(3) 硫化沉淀法

该法是去除废水中的砷和镉等重金属的常用方法, 常用的硫化剂有硫化钠、硫化氢等。与氢氧化物沉淀法相比, 硫化物沉淀法的优点是: 重金属硫化物沉淀的溶解度比其氢氧化物小得多, 因此硫化物沉淀法比氢氧化物沉淀法对废水中重金属离子去除更为彻底; 沉渣含水率低, 不易返溶而产生二次沉淀; 而且反应的 pH 值在 7~9 之间, 处理后的废水一般不用中和。对于砷含量较高的酸性废水, 采用硫化法可去除废水中约 99% 以上的砷, 形成以三硫化二砷为主要成分且含量较高的含砷废渣, 有利于砷的回收利用。硫化沉淀法不适用于污水中的微量砷的去除, 只适用于对工业生产的高含量砷的污水进行初步除砷, 要使工业污水达标排放, 还要辅助使用混凝法等其他方法。张玉梅将硫化物沉淀法与聚合硫酸铁沉淀法结合起来处理含镉废水, 从而使该法的 pH 值适应范围大, 镉的去除率达 99.6% 以上。由于硫化物沉淀物颗粒小, 易形成胶体; 硫化剂本身有毒、价格贵, 且硫化剂若过量, 在酸性废水中易产生 H_2S 气体而污染周围的环境, 它有毒、味臭, 排水必须再处理, 因此处理废水流程长, 操作较繁, 处理费用高, 而且 S^{2-} 、 HS^- 本身就是一种污染物, 使 COD 增大, 严重污染环境, 因而在工业上难以广泛应用。