


XINXING FEISHUI CHULI
GONGNENG CAILIAO DE YANJIU YU YINGYONG

新型废水处理 功能材料的 研究与应用

谌建宇 罗隽 骆其金 庞志华 著



中国环境出版社

新型废水处理功能材料的 研究与应用

谌建宇 罗 隽 骆其金 庞志华 著

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

新型废水处理功能材料的研究与应用/谌建宇等著. —北京: 中国环境出版社, 2015.2

ISBN 978-7-5111-2194-3

I. ①新… II. ①谌… III. ①废水处理—功能材料—研究
IV. ①X703.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 003086 号

出版人 王新程
责任编辑 宋慧敏
责任校对 尹芳
封面设计 宋瑞

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112738 (管理图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2015 年 5 月第 1 版
印 次 2015 年 5 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 15.25
字 数 365 千字
定 价 55.00 元

【版权所有。未经许可，请勿翻印、转载，违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

前 言

功能材料是目前材料科学领域研究最为活跃的方向之一，在各行各业得到了广泛的应用。水质净化功能材料技术即是由工程材料学与环境工程学交叉形成，其基本特征是应用天然或人工合成改性材料（如沸石、活性炭、纳米催化铁等），通过物理化学或生物化学等途径形成新的水质净化工艺，达到去除水中各类污染物的目的。

环境功能材料的研究和用途十分广泛，本书以作者最新研究成果为主要叙述对象，并参考了同行的研究成果，选择其中研究较为集中、技术基本成熟并逐步走向工程应用的部分进行梳理总结。主要内容包括：粉煤灰人工沸石的制备及改性、功能陶粒制备技术、蒙脱石负载纳米铁材料制备技术及上述功能材料在可渗透性反应墙、人工湿地及曝气生物滤池中的工程应用。这些研究内容对于进一步深化与拓展环境功能材料的研究和应用，特别是在目前水质净化领域中的热点方向（如持续性毒害性污染物的去除、污水处理工艺的提标改造和生态治污等）具有重要的参考价值。

本书编写中注意了体系的完整性和系统性，紧密结合国内外最新研究进展与观点，对材料的制备、优化到材料在实际污水处理工程中的应用进行了论述。全书共分8章，其中第1章由谌建宇负责编写，第2章由谌建宇、骆其金负责编写，第3章由罗隽、谌建宇负责编写，第4章由庞志华负责编写，第5章由骆其金编写，第6章、第7章、第8章由罗隽、谌建宇负责编写。参与本书部分章节编写的还有刘畅、黄荣新、周秀秀等。全书由谌建宇、罗隽统稿。编写过程中，承蒙不少环境功能材料研究领域的前辈和同行的热诚鼓励和支持，本书在编著过程中得到了环境保护部华南环境科学研究所许振成、北京大学吴为

中的支持和帮助，在此一并表示感谢！

本书可作为高等院校环境工程专业本科生和研究生学习有关水处理技术的参考用书，也可供从事废水处理工程设计技术人员或运行管理人员参考。

限于著者水平，书中错误和不足之处在所难免，欢迎读者批评指正！

作者

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 材料与环境材料	1
1.2 水质净化功能材料研究概述	1
1.3 水质净化功能材料的分类	2
1.4 环境功能材料研究目前存在的问题	8
参考文献	9
第 2 章 粉煤灰人工沸石的制备及改性	10
2.1 人工沸石概述	10
2.2 粉煤灰人工沸石的制备	15
2.3 粉煤灰人工沸石改性及功能化	33
2.4 改性粉煤灰人工沸石的同步脱氮除磷特性	39
2.5 人工沸石负载 TiO_2 光催化复合材料的制备	45
2.6 粉煤灰人工沸石再生及循环利用	57
2.7 产品应用前景分析	59
参考文献	59
第 3 章 功能陶粒制备技术	63
3.1 概述	63
3.2 粉煤灰功能陶粒的制备目标	66
3.3 粉煤灰陶粒的特性及研究现状	66
3.4 辅助除磷型功能陶粒的制备、功能化及规模化的应用研究	67
3.5 粉煤灰陶粒中试烧结试验研究	90
3.6 陶粒强化除磷成本的初步核算	91
3.7 新型粉煤灰陶粒对水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除特性及吸附等温模拟	92
3.8 粉煤灰陶粒应用的前景分析	99
参考文献	100
第 4 章 蒙脱石负载纳米铁材料的制备与应用	102
4.1 蒙脱石概述	102
4.2 蒙脱石负载纳米铁材料的制备	109
4.3 蒙脱石负载纳米铁材料的表征	110

4.4	蒙脱石负载纳米铁材料降解卤代有机污染物的特性	118
4.5	有机蒙脱石负载纳米铁降解十溴二苯醚的动力学研究	126
4.6	降解机理与途径研究	133
4.7	有机蒙脱石负载纳米铁材料的初步应用	140
	参考文献	142
第 5 章	功能材料在可渗透性反应墙技术中的应用	145
5.1	可渗透性反应墙 (PRB) 技术概述	145
5.2	功能材料在可渗透性反应墙中的应用	146
5.3	脱氮除磷功能材料在 PRB 中的应用	147
5.4	功能材料在 PRB 去除痕量有机污染物的应用	180
5.5	功能材料在 PRB 去除重金属污染物的应用	183
	参考文献	184
第 6 章	功能材料在人工湿地工艺中的应用	188
6.1	人工湿地工艺发展及研究现状	188
6.2	人工湿地基质的选择	189
6.3	功能材料强化人工湿地的脱氮除磷研究	189
6.4	结合石溪河人工湿地的河道持续富氧技术研究	193
6.5	河道多功能旁路水质净化组合技术示范工程	197
6.6	人工湿地日常维护及填料更换	202
	参考文献	202
第 7 章	功能材料在曝气生物滤池工艺中的应用	203
7.1	曝气生物滤池工艺发展及研究现状	203
7.2	曝气生物滤池填料及其特点	204
7.3	组合滤料曝气生物滤池的研究进展	205
7.4	一体化多层滤料曝气生物滤池污染物去除特性研究	206
7.5	功能材料强化曝气生物滤池的除磷研究	218
	参考文献	225
第 8 章	新型功能材料安全评估及资源化利用	227
8.1	材料环境安全性评估	227
8.2	功能材料富氮磷尾废料的资源化利用研究	229
8.3	结论	236
	参考文献	236

第1章 绪论

1.1 材料与环境材料

材料科学是研究各类材料的组成、结构、工艺、性能与使用效能之间相互关系的学科。材料学主要为材料设计、制造、工艺优化和合理使用提供科学依据。材料学所涉及的理论主要包括固体物理学、材料化学、材料力学等。材料学与其他学科广泛结合,形成了大量交叉学科。材料科学按物理化学属性来划分,主要包括以下几个类别:高分子材料(Polymer materials)、无机非金属材料(Inorganic nonmetallic materials,包括陶瓷材料、半导体材料等)、金属材料(Metal materials)及复合材料(Composite materials)等。实际应用中又常分为结构材料和功能材料等。

近年来,环境材料作为一门新兴学科正受到广泛的关注。而作为环境材料的主要分支,水质净化功能材料的开发已显示出日益重要的地位。我国目前正处于水体污染治理的关键阶段,需要发展大量有效的废水处理和水体修复新技术,而环境功能材料的应用将有望大大提高传统水处理工艺的处理效率,进而促进我国水环境质量的改善。

1.2 水质净化功能材料研究概述

目前,我国水污染主要包括营养物污染、重金属污染及痕量毒性有机物污染三类。我国长期以来采用传统生物法进行废水处理(包括活性污泥法及生物膜法),对常规有机污染物的去除效果较好,但对前述三种类型污染物的去除效果并不理想,仍存在很大的提升空间。

从广义上说,所有用于污水处理的功能材料均属于污水净化功能材料。目前着重研究的是污水处理过程中可通过物理或化学过程去除水中污染物,或是作为生化处理时的生物膜载体的功能材料。具体研究主要包括两方面:一是生物膜处理工艺中载体填料的开发;二是包括吸附型材料、分子筛、复合吸附-还原材料等在内的新型吸附分离材料的开发。从现有的研究来看,分子筛型、复合多功能废水处理填料等将是废水处理功能材料发展的重点方向。

当功能材料作为生物膜的载体时称为填料,主要用在曝气生物滤池(BAF)和人工湿地等;而当功能材料作为过滤型污水处理设施的核心时则称为滤料,一般用于滤坝、滤式反应墙和各类滤池等。应用较为广泛的废水处理功能材料主要包括沸石、陶粒、玄武石、活性炭、炉渣、焦炭、无烟煤、细石英砂、塑料球及高分子材料等。从目前的应用状况来看,用作过滤型材料时,滤料的成本、过滤性能、可再生性等是制约其应用的关键因素;

而功能材料作为生物膜载体时,其比重、比表面积、挂膜速度、抗水力冲击负荷、制造成本和原料取材等方面则尤其重要。由于天然原材料的功能难以满足水处理的要求且资源有限,利用各种廉价原料(如各类燃烧飞灰、天然吸附材料等)去开发具有污水净化功能的材料及相应的污水处理技术具有巨大的发展潜力。各类新型废水净化功能材料将在我国的水污染控制治理领域发挥越来越重要的作用。

1.3 水质净化功能材料的分类

废水处理功能材料按其实际用途进行区分,可分为生物膜载体材料、吸附型材料、过滤型材料及催化氧化材料四大类;按其获得方法进行区分,可分为天然材料及人工合成功能材料;而按材质进行区分,则可以分为有机功能材料和无机功能材料。此外还可以根据作用的机理,分为物理作用型功能材料与化学作用型功能材料等;根据其与水之间的接触特性,可分为亲水型功能材料及憎水型功能材料等。本书主要以水处理功能材料的实际用途进行区分。

1.3.1 生物膜载体型环境功能材料

生物膜载体又称作生物填料,是最常用的水处理环境功能材料之一,主要包括高分子材料制备的弹性填料,以及页岩、火山岩、黏土等材质制成的陶粒填料。此类功能材料本身对污染物的去除效果可能较差,但均具有表面粗糙、比表面积大、坚固耐用、微生物对其无法降解等方面的特点,适合为微生物提供生长栖息的场所。

1.3.1.1 高分子合成生物膜载体材料

高分子合成生物膜载体材料又分为硬性材料、软性材料和半软性材料等几类。其中,硬性材料是由玻璃钢或塑料制成的波状板或蜂窝状材料。软性材料常为纤维束状,由尼龙、涤纶、维纶、腈纶等化纤编结成束并用中心绳连接而成,其优点是比表面积大,物理化学性能稳定,运输组装方便;缺点是纤维束易于结块,形成厌氧环境,使用寿命短。半软性材料的材质通常为变性聚乙烯、聚氯乙烯等有机塑料,优点包括比表面积大、孔隙率高、耐腐蚀、不易堵塞、易于安装等,其缺点是易老化。高分子合成生物膜载体材料一般用在污水处理工程中的好氧处理工艺中。

1.3.1.2 陶粒

陶粒是污水处理中使用最为广泛的生物膜载体材料,目前广泛用于生物滤池、人工湿地等污水处理工程中。陶粒的外观一般为圆形或椭圆形球体,因生产工艺不同而有所差异,一般陶粒的制备均需要经过蒸汽养护或烧结等步骤以增加其强度,经烧制后的陶粒表面为坚硬的陶质或釉质的外壳,强度足够应付污水处理的需要。陶粒的粒径一般为5~20 mm。

用来加工生产陶粒的原材料一般包括火山岩、黏土和页岩等。近年来生产陶粒的原材料种类明显增加,多种固体废弃物被用来生产陶粒,包括粉煤灰、钢渣、矿渣、炉渣、河道淤泥、污水处理厂污泥、生活垃圾焚烧灰渣、农作物秸秆等,但由于陶粒对强度的要求,

通常仍需加入黏土等作为黏合剂。新型陶粒由于其制备及烧结工艺可控可调,因此其孔容大小、孔径分布等均能根据不同的需要确定。与传统陶粒相比,新型陶粒不仅生物膜挂膜性能更好,且通过制备工艺的改进,还能具备强化废水脱氮除磷、吸附重金属、去除有机物等作用,具有良好的应用前景。

陶粒表面粗糙多孔,内部呈细密蜂窝状微孔结构,这是在焙烧过程中原料生成气体并逸出而形成的。这种结构导致陶粒具有轻质性,某些烧胀陶粒的颗粒密度与水接近,能够悬浮在水中,在全池均匀流化。同时,这种多孔结构也为微生物在其表面附着创造了条件。

李国昌等^[1]利用煤矸石生产的陶粒挂膜快、易于反冲洗,对水中有机物和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果良好。齐元峰等^[2]以脱水污泥、黏土和粉煤灰为原料制备的填料孔隙率更大,更适合微生物的附着和生长。杜芳等^[3]以铁尾矿为原料,以粉煤灰、城市污水处理厂剩余污泥为添加剂,进行了陶粒烧制研究,得出最佳配比为:铁尾矿 40.3%,粉煤灰 44.7%,污泥 15%。

应用陶粒处理污水是国内有关生物载体材料应用研究的一个热点。相会强等^[4]将粉煤灰陶粒用于处理含金属离子的废水、腐殖废水、含磷废水、含氟废水、含油废水,相关试验结果表明粉煤灰陶粒对于各种污染物均具有良好的去除效果。岳敏等^[5]对国产轻质球形陶粒的理化性能、挂膜特性及用于塔式厌氧生物滤池处理有机废水的效果进行了研究,表明该种材料适于作厌氧微生物载体。袁煦等^[6]以陶粒作为曝气生物滤池的载体材料处理低浓度生活污水,对 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及 SS 的去除效果进行了研究,对生物膜的形态进行了观察,结果表明:在进水 COD 为 30.8~184.8 mg/L、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均值为 25 mg/L、SS 为 61.2~206.9 mg/L,水力停留时间 (HRT) 分别为 12 h、10 h、8 h、5 h 和 3 h 时,处理后出水的 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SS 的去除率均分别可达 80%、90%和 80%以上。桑军强等^[7]考察了磷源对陶粒滤池生物膜的影响,结果表明在进行生物陶粒滤池预处理的过程中,如果原水中磷源含量低,不能满足微生物生长需要,则向原水中添加磷源可以提高陶粒滤池中微生物的数量和活性,从而改善陶粒滤池预处理效果。

1.3.2 吸附型环境功能材料

吸附型环境功能材料能够在水处理过程中通过吸附作用直接将废水中污染物质去除,包括生物吸附材料和无机吸附材料两大类。与生物膜载体型环境功能材料不同的是,吸附型环境功能材料主要依靠自身对污染物的吸附能力完成污染物的去除,为保证其对污染物的吸附能力持续、稳定,一般应避免微生物在吸附材料上生长,以免影响其吸附能力。

1.3.2.1 生物质材料

生物质材料目前选材的范围非常广泛,近年来国际上大量的相关研究均取材于生物质材料,包括各类微生物、果壳、藻类、树皮、椰丝、木片、贝壳、玉米芯、锯末、淀粉、壳聚糖、蛋白质、纤维素、木质素、天然橡胶型高分子材料、海藻酸钙、琼脂、角叉菜胶等。在使用过程中经过预处理、改性等制备过程赋予其不同的废水处理特性。从目前所报道的研究情况来看,大量的生物质材料均能表现出良好的废水处理性能,尤其以吸附性能为主。这类原料来源丰富,成本低廉,对微生物无毒、无害性,传质性能好,因而其研究

开发应用领域前景广阔；但在运行过程中常因有机物质的分解而影响使用效果，尤其在厌氧条件下易被微生物分解，因此使用寿命相对较短。

1.3.2.2 无机吸附材料

1) 炭质吸附材料

炭质吸附材料主要是指活性炭，此外还包括部分膨胀石墨等。活性炭因其优良的吸附性能和发达的孔隙结构，一直是使用最普遍的吸附材料之一。活性炭属无定型炭，由许多呈石墨型的层状结构的微晶不规则地集合而成，具有结晶缺陷。活性炭内部有无数微细孔隙纵横相通，其孔径为 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-6} \mu\text{m}$ ，特别是 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-9} \mu\text{m}$ 的微孔居多，这使得活性炭具有巨大的比表面积（可达 $1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$ ）^[8]。由于炭质吸附材料的化学性质稳定，所以其应用范围很广。

活性炭不仅对色、嗅去除效果良好，而且对合成洗涤剂也有较高的吸附能力。利用活性炭去除水中大部分有机物是其重要应用之一。此外，活性炭还能有效地去除几乎无法分解的氨基甲酸酯类杀虫剂和 COD 等。活性炭能有效地去除水中的游离氯和某些重金属（如汞、镉、锡、铬等），且不易产生二次污染。在处理工业废水中，活性炭主要用于最后的深度处理。对于石油化工和印染这类 COD、BOD 含量较高的废水，活性炭也可用于二级处理组合系统。

2) 沸石

沸石是一族架状结构的多孔性含水铝硅酸盐矿物的总称，含有 Na、Ca、Sr、Ba、K 和 Mg 等金属离子，其一般化学通式可表示为 $(\text{Na}, \text{K})_x(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_y[\text{Al}_{x+2y}\text{Si}_{n-(x+2y)}\text{O}_{2n}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ，式中 x 为碱金属离子个数， y 为碱土金属离子个数， n 表示硅铝离子个数之和， m 表示水分子个数。

沸石的晶体结构是由硅（铝）氧四面体连成三维的格架，格架中有各种大小不同的空穴和通道，具有很大的开放性。碱金属或碱土金属离子和水分子均分布在空穴和通道中，与格架的联系较弱。沸石可以借水的渗滤作用进行阳离子的交换，其成分中的钠、钙离子可与水溶液中的钾、镁等离子交换，工业上用以软化硬水。不同的离子交换对沸石结构影响很小，但可以使沸石的性质发生变化。晶格中存在的大小不同空腔，可以吸取或过滤大小不同的其他物质的分子。工业上常将其作为分子筛，以净化或分离混合成分的物质，如气体分离、石油净化和处理工业污染等。

自然界已发现的沸石有 30 多种，较常见的有方沸石、菱沸石、钙沸石、片沸石、钠沸石、丝光沸石、辉沸石等。由于沸石的天然特性，目前有大量的研究通过利用粉煤灰、草木灰等原料合成人工沸石，其吸附容量与天然沸石相类似，而获取的成本更低；最近的研究则着重于对人工沸石掺入稀土元素等物质赋予其新的废水处理特性。

3) 硅藻土

硅藻土是一种多孔、密度小、耐酸、耐碱和绝缘的非金属矿物。它具有孔隙率高、孔体积大、质量轻、堆积密度小、比表面积大、导热系数低、吸附性强和活性好等优点。硅藻土由于布满大量的、有序排列的纳米微孔结构，其比表面积巨大，是天然的纳米材料，能吸附等于自身质量 1.5~4 倍的液体；硅藻土颗粒壁壳上的天然的多级有序的微孔结构使其在作为聚合物材料、涂料的填料和增强剂、化工的助滤剂、吸附剂、催化剂载体、表面

活性剂以及色谱固定相或载体等方面有很高的应用价值^[8]。硅藻土由于表面被大量硅羟基所覆盖,通常其颗粒表面带有负电荷,这样使其对重金属离子拥有良好的交换性和选择吸附性。硅藻土具有独特的特性,用硅藻土处理重金属污染的方法不但简便、有效而且成本低廉,并且重金属在脱吸附时的释放率较低。

4) 海泡石

海泡石是一种富含多种矿物质和有机物的具有较强吸附性和黏合性的特种稀有非金属矿物。海泡石属斜方晶系,为链层状水镁硅酸盐或镁铝硅酸盐矿物,呈细脉状和网状填于岩石中,主要化学成分是硅(Si)和镁(Mg),化学式为 $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ 。晶体结构为2层硅氧四面体,中间1层为镁氧八面体。这种独特的结构使海泡石具有比较大的比表面积和较强的离子交换能力,同时具有物理吸附和化学吸附作用。海泡石的吸附活性中心可以分成3种类型:①硅氧四面体中的氧原子;②在八面体侧面与镁离子配位的水分子;③在四面体外的表面由Si—O—Si键断裂而产生的Si—OH离子团,这些Si—OH离子团能与海泡石外表吸附的分子相互作用,并具有形成共价键的能力。

海泡石同时存在着位于硅酸盐“外表面”的硅烷醇基团形成的中性吸附位和用低价金属离子替代 Si^{4+} 形成的负电吸附位,这两种位置在海泡石上的分布使得它对中性有机分子或有机阳离子有很强的吸附能力。Sabah等^[9]对海泡石首先在300℃下进行热活化,然后用硝酸在室温下酸化3h,用于吸附废水中的溴化十二烷基三甲铵、溴化十六碳烷基三甲铵、长碳链和短碳链季铵盐等有机化合物,均有很好的效果。海泡石不仅可用来吸附有机阳离子,近年来也有人尝试用它来吸附有机阴离子,并取得了很好的效果。Ozdemir等^[10]用典型季铵表面活性剂十六碳烷基三甲铵对海泡石改性,用改性海泡石对黄、黑和红三种含阴离子磺酸基染料进行吸附,得出最大吸附容量分别为169.1 g/kg、120.5 g/kg和108.8 g/kg。

5) 膨润土

膨润土是一种黏土岩,主要化学成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 和 H_2O ,还含有Fe、Mg、Ca、Na、K等元素, Na_2O 和CaO含量对膨润土的物理化学性质和工艺技术性能影响颇大。按可交换阳离子的种类、含量和层电荷大小,膨润土可分为钠基膨润土(碱性土)、钙基膨润土(碱土性土)、天然漂白土(酸性土或酸性白土),其中钙基膨润土又包括钙钠基和钙镁基等。膨润土具有较强的吸湿性和膨胀性,可吸附8~15倍于自身体积的水量,体积膨胀可达数倍至30倍;在水介质中能分散成凝胶状和悬浮状,这种介质溶液具有一定的黏滞性、能变性和润滑性;膨润土有较强的阳离子交换能力;它对各种气体、液体、有机物质均有一定的吸附能力,最大吸附量可达自身的重量的5倍,具有表面活性的酸性漂白土能吸附有色离子;它与水、泥或细沙的掺合物具有可塑性和黏结性。

天然膨润土表面的硅氧结构具有极强的亲水性,而且层间大量可交换性阳离子发生水解,使其表面通常存在一层薄的水膜,不能有效地吸附疏水性有机污染物。将天然膨润土钠化后再进行无机聚合,能大幅提高膨润土对有机污染物的脱色去污能力,将其用于处理印染废水,COD去除率可达85%以上。

6) 蒙脱石

蒙脱石矿物属单斜晶系,通常呈土状块体,白色,有时带浅红、浅绿、淡黄等色,光泽暗淡。硬度1~2莫氏硬度,密度2~3 g/cm³。蒙脱石是典型的2:1型层状结构硅酸盐

矿物,具有巨大的比表面积和表面能。蒙脱石每个单位晶胞由两个硅氧四面体与一个铝氧八面体平行链组成,在每个晶体构造层间吸附和放出水分子。蒙脱石具有较高的阳离子交换性能,表现出较强的吸附性,且容易使颗粒分裂成很细的带电粒子。大量的研究和试验表明,天然或经过适当改性的蒙脱石在处理重金属污染等方面效果良好。蒙脱石与膨润土已成为目前国际上环境功能材料研究的热点方向之一。

7) 硅胶

硅胶是由水玻璃和硫酸或盐酸作用生成的白色胶状硅酸沉淀经分子间脱水而形成的一种多孔性物质,属于无定形结构,具有较大的比表面积、良好的吸附性能以及较高的耐辐照性能和化学稳定性。其表面的羟基具有一定程度的极性,通过吸附作用和电荷效应可固定微生物细胞。多孔硅胶是一种非晶体物质,表面具有丰富的表面硅羟基。硅胶分子筛是由 SiO_2 、 Al_2O_3 和碱金属或碱土金属组成的无机微孔,具有相当于分子直径大小的均匀孔径,主要通过水热合成法和水热转化法制备^[11]。此类分子筛除了可以用作吸附分离材料,还可作为微生物载体用于污水处理,其分子筛孔径分布均匀、气孔率高、比表面积大。

硅胶作为分离材料有其突出优点,尤其是机械强度高、辐照稳定性好,但只有羟基单一功能团,且不同类型的硅胶产品性能差别较大。根据实际应用的需求,利用硅胶表面羟基将一些具有特定功能的基团接枝在硅胶表面,进行孔内外表面修饰,获得多种具有特殊分离功能的新型材料,是当代分离材料科学研究的热点和前沿课题之一^[12]。

1.3.3 过滤型环境功能材料

1.3.3.1 常规水处理滤料

常规水处理滤料主要包括离子树脂、石英砂、锰砂、矿化石、橄榄石、陶粒、珍珠岩、沸石、海泡石、珊瑚石灰石、蒙脱土、硅藻土、烟煤、褐煤、纤维球、聚苯乙烯、玻璃珠、KDF 铜锌合金、磁石等,尤以石英砂及陶粒的应用最为广泛。

石英砂是一种常见的过滤材料,广泛应用于给水处理、污水处理和环境治理等各种水质净化工艺。由于石英砂滤料表面孔隙少,其对水中有毒有害物的去除效果并不理想。现阶段对石英砂滤料的开发主要在于改善其表面特性,制成具有优良机械强度和一定吸附性能的改性滤料。周岳溪等^[13]应用铁盐表面改性剂制备了可以去除水中磷酸盐和重金属离子的石英砂滤料;丁春生等^[14]以石英砂为载体,用反复加热蒸干法制备了铝盐改性石英砂,对水中 COD 和 UV254 的去除率均高于改性前的石英砂;马军等^[15]采用改性石英砂滤料强化过滤处理含藻水的试验结果表明,与原石英砂滤料相比,改性石英砂滤料对含藻水具有优良的处理效果。

多孔陶瓷是一种新型的功能材料,结合了多孔材料的高比表面积和陶瓷材料的物理强度特性及化学稳定性,具有一定尺寸和数量的孔隙结构,通过控制其孔径、孔形状、孔隙率、容重可达到不同的过滤功能。吴建锋等^[16]以白云石、石墨为成孔剂制备了赤泥质多孔陶瓷滤料,其气孔分布均匀,孔容积大,可以满足用作水处理过滤介质的要求。

1.3.3.2 纤维过滤材料

颗粒过滤材料的重要特征是可以方便地在过滤池或过滤器内完成清洗,因此作为纤维

过滤材料的一个发展方向。纤维过滤材料比石英砂或其他实体颗粒材料具有更大的比表面积和孔隙率,其构成的滤床应具有比常规颗粒过滤材料更大的截污容量,从而有着更高的过滤器效率。纤维过滤材料的种类主要包括:①短纤维单丝乱堆过滤材料;②低卷曲纤维椭圆球过滤材料;③实心纤维球;④中心结扎纤维球;⑤卷缩纤维中心结扎纤维球;⑥棒状纤维过滤材料;⑦彗星式纤维过滤材料;⑧纤维束过滤材料等。根据上述材料开发出不同类型的纤维过滤器。

1.3.4 催化反应型环境功能材料

在催化反应型材料中,纳米环境功能材料是最重要的组成部分。纳米材料是指其结构单元的尺寸介于1~100 nm之间的材料,包括零维的原子团簇和纳米微粒、一维的纳米多层膜、二维的纳米微粒膜以及三维的纳米相材料。当材料的尺寸进入纳米级时,会产生许多传统固体所不具备的性能,主要包括表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应。另外,由于尺寸很小,纳米材料通常拥有很大的比表面积,表面原子配位的不饱和性会导致大量的悬键和不饱和键,使纳米材料具有很高的化学活性。这些特殊性使纳米材料具有良好的分离、光催化、还原及吸附性能。同时,纳米材料结构单元的尺寸小,使得它与污染物的有效接触面积比较大,对水中污染物的去除效果比传统的水处理方法更好,因而在水处理行业具有广阔的应用前景。目前用于水处理的纳米材料主要可以分为四种:纳滤膜材料、光催化材料、纳米还原性材料及纳米吸附性材料。目前在废水处理中,应用最多的纳米材料主要包括纳滤膜、二氧化钛光催化剂、纳米零价铁、纳米镍、纳米锌、碳纳米管等。

1.3.4.1 光催化型环境功能材料

在污水处理技术中,半导体光催化是一种高级化学氧化技术。目前已经开发了一系列的半导体光催化材料,主要有氧化物(如 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 BiVO_4)、硫化物(如 CdS 、 ZnS 、 CdSe)和磷化物(GaP 、 InP)。在这些光催化剂中, TiO_2 具有优异的化学稳定性、光稳定性和生物相容性等独特性能,被认为是最受欢迎的光催化剂。商用的锐钛矿和金红石的质量比约为80/20的混晶 TiO_2 被作为开发新型光催化剂的研究标准,其平均粒径为25 nm,比表面积为 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。具有量子尺寸效应的纳米半导体光催化材料因其高比表面积和良好的分散性能在最大限度上满足了高效光催化性能的需求,但由于悬浮状态的纳米颗粒易团聚,导致光催化性能的迅速降低。因此,人们更加注重制备多孔光催化材料或者将纳米光催化材料负载在多孔固体衬底上。目前,很多设计方法已被用于制备具有高比表面积、结晶性良好的纳米构筑体以及在不同尺度范围内对多孔光催化剂进行形貌调控。

1.3.4.2 铁系催化环境功能材料

纳米铁材料是指三维粒径在1~100 nm范围内的超细铁粉末材料。较微米级铁粒子而言,纳米铁粒子直径的极端细小,使其粉末表面原子数急剧增加,同时增大的还有铁颗粒的表面张力以及表面能,因此纳米铁材料较常规细粉材料表现出了一些独特的性质。胡六江等^[17]利用负载型纳米铁材料去除废水中的硝基苯,120 min可实现对初始浓度为

200 mg/L 的硝基苯 98% 的去除, 且负载型纳米铁材料可在较广的 pH 变化范围内保持较高的去除硝基苯的能力。唐次来等^[18]的研究结论表明, 凭借对 NO_3^- 、重金属、氯代有机物等污染物有效的处理能力, 纳米铁在水体污染修复领域具有巨大的应用空间。

1.3.5 各类水处理环境功能材料对比

水处理环境功能材料种类繁多, 随着技术的不断进步, 水处理环境功能材料逐渐向复合多功能化发展, 一些功能材料可能同时具备几项功能, 如目前研发的部分多功能陶粒不仅能够作为生物膜载体进行使用, 同时还具有良好的污染物去除性能, 但其功能大致上仍可归为上述的四大类别。表 1-1 为目前主要的水处理环境功能材料比较一览。

表 1-1 目前主要的水处理环境功能材料比较一览

序号	功能材料类型	特点	主要用途	代表材料	代表性应用范围
1	生物膜载体型	生物可附着性强, 性状稳定	可作为污水处理时生物膜附着生长场所	弹性填料、陶粒等	曝气池、水解酸化池、生物滤池、人工湿地等
2	吸附型	具有大量的微孔隙, 或有大量吸附活性位点, 可针对不同污染物进行专属吸附	对污染物直接通过吸附作用以达到去除目的, 主要吸附氮、磷、重金属、有机物等	活性炭、人工沸石、蒙脱石等	各类吸附塔、吸收塔
3	过滤型	液体透过性好, 性状稳定, 不易被生物膜附着, 以免影响其过滤性能	用作过滤时滤料使用	石英砂、烟煤、纤维滤料等	各类过滤器、滤池等
4	催化反应型	具有良好催化活性, 催化性能持久, 不易出现催化剂中毒现象	用作难降解有机物的高级氧化	零价铁、纳米 TiO_2	光催化氧化、零价铁催化氧化

1.4 环境功能材料研究目前存在的问题

我国进行环境功能材料研究还为时尚短, 相对国外先进国家如日本等有关技术发展及理论研究仍较为落后, 仍以学习模仿为主。目前我国应用于常规污水处理工程强化污染物去除的功能材料主要包括新型人工沸石、多孔陶粒、改性黏土矿物材料及多功能复合功能材料等。但大部分的研究主要还处于初期阶段, 对于功能材料去除污染物的机理阐述仍不明确, 所研发的材料基本上均停留在实验室范围内使用, 距离实际的工程应用有相当的差距, 缺乏实际的工程处理应用案例, 尚有待深入研究。上述问题的存在大大限制了废水处理功能材料的应用及其废水处理潜力的挖掘, 无法有效提升我国废水处理的整体技术水平。因此, 废水处理功能材料的相关研究仍有待继续深入推广。

鉴于上述原因, 本研究团队早在 2005 年便着手开展废水处理功能材料的研究工作, 经过多年的积累沉淀, 在人工沸石、功能陶粒、改性矿物材料、零价铁材料等方面进行了较为全面深入的研究, 有关研究成果已在 PRB (可渗透性反应墙) 滤式反应墙、新型曝气生物滤池、人工湿地等实际废水处理工程中进行中试及示范工程规模的长期应用, 获得了

良好的处理效果,尤其是在强化脱氮除磷、痕量毒性有机污染物的吸附降解、重金属吸附等方面效果显著。为此,本书拟将近年来研究团队在新型废水处理功能材料方面的研究成果进行介绍,以供同行参考。

参考文献

- [1] 李国昌,王萍,魏春城.煤矸石陶粒滤料的制备及性能研究.金属矿山,2007,(2):78-83.
- [2] 齐元峰,岳东亭,岳钦艳,等.利用脱水污泥制备超轻污泥陶粒的膨胀机理研究. <http://www.paper.edu.cn>,2012.
- [3] 杜芳,刘阳生.铁尾矿烧制陶粒及其性能的研究.环境工程,2010,28(1):369-372.
- [4] 相会强,李冬,巩有奎,等.粉煤灰陶粒在废水处理中的应用.辽宁工程技术大学学报,2006,25(12):291-292.
- [5] 岳敏,胡九成,赵海霞.国产轻质陶粒用于厌氧滤池的特性研究.环境污染与防治,2004,26(1):22-24.
- [6] 袁煦,沈耀良,陈坚.瓷粒和陶粒填料曝气生物滤池处理低浓度生活污水的试验研究.给水排水,2007,33(5):142-145.
- [7] 桑军强,张锡辉,张声,等.原水生物预处理的轻质滤料滤池和陶粒滤池运行效果对比.环境科学,2004,25(3):40-43.
- [8] 杨慧芬,陈淑祥.环境工程材料.北京:化学工业出版社,2008.
- [9] SABAH E, CELIK M. Adsorption mechanism of quaternary amines by sepiolite. Separation Science and Technology, 2002, 37(13): 3081-3097.
- [10] OZDEMIR O, ARMAGAN B, TURAN M, et al. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. Dyes and Pigments, 2004, 62(1): 49-60.
- [11] 冯玉杰,孙晓君,刘俊峰.环境功能材料.北京:化学工业出版社,2009.
- [12] 方玉堂,蒋赣,匡胜严,等.硅胶/分子筛复合物的制备及吸附性能.硅酸盐学报,2007,35(6):746-749.
- [13] 周岳溪,王晓松,孔欣,等.含重金属离子废水吸附过滤处理技术(I)——新型吸附过滤材料的研究.环境科学研究,1994,6.
- [14] 丁春生,蒋志元,张德华,等.铝盐改性石英砂制备及其吸附性能研究.非金属矿,2009,(5):17-20.
- [15] 马军,盛力.改性石英砂滤料强化过滤处理含藻水.中国给水排水,2002,18(10):9-11.
- [16] 吴建锋,黄香魁,徐晓虹,等.赤泥质多孔陶瓷滤料气孔率的调控研究.武汉理工大学学报,2010,(18):24-28.
- [17] 胡六江,李益民.有机膨润土负载纳米铁去除废水中硝基苯.环境科学学报,2008,28(6):1107-1112.
- [18] 唐次来,张增强,张永涛.纳米铁的制备及其在地下水污染修复中的应用.环境卫生工程,2007,15(3):61-64.

第2章 粉煤灰人工沸石的制备及改性

2.1 人工沸石概述

2.1.1 沸石与人工沸石简介

沸石是一族架状结构的含水铝硅酸盐矿物，具有良好的吸附性能、阳离子交换性能及催化性能。沸石的化学组成十分复杂，不同种类之间又有很大差异，主要含 Na 和 Ca 及少数的 Sr、Ba、K、Mg 等金属离子。沸石的一般化学式为： $A_mB_pO_{2p} \cdot nH_2O$ ，结构式为 $A_{(x/q)}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]_n(H_2O)$ ，其中： A 为 Ca、Na、K、Ba、Sr 等阳离子， B 为 Al 和 Si， p 为阳离子化合价， q 为阳离子电价， m 为阳离子数， n 为水分子数， x 为 Al 原子数， y 为 Si 原子数， (y/x) 通常在 1~5 之间， $(x+y)$ 是单位晶胞中四面体的个数。

目前已知的天然沸石有 80 多种，分布最广的有方沸石、斜发沸石、片沸石、浊沸石、交沸石、菱沸石、毛沸石、丝光沸石、钠沸石和钙沸石等。随着研究工作的进展，新的沸石种类还将不断出现。

天然沸石虽然具有分布广、储量大、成本低等许多优点，但也有其不足之处，如杂质多，纯度不高，有些性能不能满足特定的实际需要。因此，人们根据沸石的物理化学结构与性质，着手研究合成沸石。

1948 年人工合成沸石首次获得成功，目前已有 40 余种天然沸石被合成，另外又合成了 100 多种新沸石。我国合成沸石的研究工作开展较晚，1959 年首次合成了 A 型、X 型、Y 型沸石分子筛。此后，我国的合成沸石研发水平和产业化应用不断进步，合成沸石的类型和产量在不断提高，目前，某些合成工艺水平和产品已达到国际先进水平。

合成沸石的主要用途是洗涤剂 and 催化剂。国内外的一些公司也正在开发新沸石产品，拓展沸石产品的应用范围，包括 CFC 代用品、密封绝缘（隔热）特种玻璃、吸附剂、干燥剂、环境功能材料等诸多领域。

合成沸石根据合成原料可分为两类：利用化工原料合成的沸石和利用天然矿物原料合成的沸石。利用化工原料合成沸石是以纯化工产品为原料，如 $Al(OH)_3$ 、 SiO_2 、 Na_2O 等，进行沸石的合成。以传统化工原料合成常用的工业沸石，其工艺成熟，技术条件易控制，产品质量高；但原料价格较高，来源受到限制，严重影响了合成产品的广泛应用。以天然矿物原料合成沸石，原料来源丰富、价格低廉，降低了生产成本，目前已利用膨润土、高岭土、叶蜡石、煤矸石、凝灰岩、珍珠岩、天然沸石、钾长石粉、浮石等天然矿物原料成功地合成了性能优良的沸石产品^[1]。

除了以上两类合成原料，近年来研究发现电厂粉煤灰与天然沸石的前躯体——火山灰