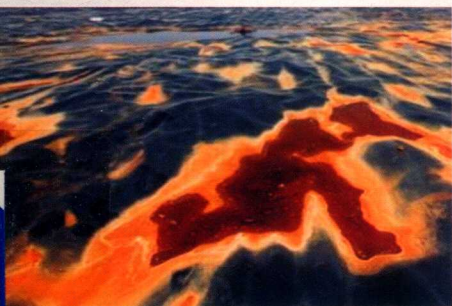


环境治理与水资源利用技术前沿学术研究著作丛书

磷与重金属吸附 深度治理理论与技术

LIN YU ZHONGJINSHU

XIFU SHENDU ZHILI
LILUN YU JISHU



刘占孟 胡锋平 唐朝春 万艳红◎著



武汉理工大学出版社
WUTP Wuhan University of Technology Press

环境治理与水资源利用技术前沿学术研究著作丛书

磷与重金属吸附 深度治理理论与技术

刘占孟 胡锋平 唐朝春 万艳红 著

武汉理工大学出版社
· 武 汉 ·

内 容 简 介

本书主要讲述磷与几种不同种类重金属的吸附深度治理理论与技术。根据作者多年对新型吸附剂深度去除磷与不同种类重金属的研究,力图系统地整合基于吸附方法深度治理磷与重金属污染的相关技术与理论。在内容上,以磁铁矿-针铁矿吸附含磷废水、ZnO-ZnAl 水滑石除磷、好氧颗粒污泥吸附水体中铜、硝化好氧颗粒污泥去除铅、磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 吸附废水中的镉和铜、磁性铁氢氧化物吸附废水中的磷和铬等为研究主线,突出展示磷与重金属吸附深度治理这一重要研究方向,并从现代的观点和全新的思路对吸附剂的制备、表征、吸附热力学与动力学、吸附机理等方面进行深入的探讨。

本书为“磷与重金属吸附”研究上的学术专著,可作为高等院校化工专业学生的学习资料,也可作为相关从业人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

磷与重金属吸附深度治理理论与技术/刘占孟等著. —武汉:武汉理工大学出版社, 2018.9
ISBN 978-7-5629-5103-2

I. ①磷… II. ①刘… III. ①含磷废水-吸附分离-研究 ②重金属废水-吸附分离-研究
IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 170631 号

项目负责人:张淑芳

责任校对:刘 凯

出版发行:武汉理工大学出版社

社 址:武汉市洪山区珞狮路 122 号

邮 编:430070

网 址:<http://www.wutp.com.cn>

经 销:各地新华书店

印 刷:武汉市天星美润设计印务有限公司

开 本:787×1092 1/16

印 张:13.25

字 数:331 千字

版 次:2018 年 9 月第 1 版

印 次:2018 年 9 月第 1 次印刷

定 价:80.00 元

责任编辑:余晓亮

封面设计:匠心文化



凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87515778 87515848 87785758 87165708(传真)

• 版权所有 盗版必究 •

前 言

吸附是一项重要的物理化学水处理技术,在废水处理工艺中,吸附技术作为废水深度治理的有效手段,是废水深度治理中应用最为普遍的关键环节。在废水的吸附过程中,吸附效果主要取决于吸附操作条件与吸附剂自身特性,其中吸附剂是关键因素。

水体富营养化是当前我国水环境保护面临的重要问题之一。磷是导致水体富营养化的重要诱因,因此控制水体的磷含量能有效遏制富营养化的发生。目前低磷废水的处理技术主要分为两大类:一是通过沉淀或吸附的方式,将废水中的磷固化或使之沉淀进而进行清除;二是利用生物的新陈代谢功能把磷摄入生物的细胞内,其中吸附法被认为是最好的方法之一。

重金属污染是当今水体污染的一个重要特点,严重威胁着城市水环境安全,此类物质具有生物累积、可远距离传输、致癌致突变和内分泌干扰等特性。我国许多河流和湖泊都不同程度地受到了重金属的污染,水质污染更加剧了水资源的危机。重金属的环境风险阻断是环境保护中的重中之重。对于含重金属离子污水的处理有很多种方法,如化学沉淀法、离子交换法、反渗透法、膜过滤法及吸附法等,其中吸附法被认为是最有潜力的技术之一。

本书是一部关于磷与重金属吸附基础理论与技术应用的专著,是作者多年研究工作的系统总结与提升,引用了作者指导的研究生学位论文。本书全面深入地论述了磷、不同重金属与吸附材料之间的相互作用与特性机理,以及不同类型的新型吸附材料制备与其表征。全书共分7章,主要内容包括磁铁矿-针铁矿吸附含磷废水、ZnO-ZnAl 水滑石除磷、好氧颗粒污泥吸附水体中 Cu^{2+} 、硝化好氧颗粒污泥去除 Pb^{2+} 、磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 吸附水中 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 、磁性铁氢氧化物去除水中 Cr^{6+} 等。研究内容突出展示磷与重金属吸附深度治理这一重要研究方向,理论与应用并重,内容丰富、新颖,实用性强。

本书由华东交通大学刘占孟、胡锋平、唐朝春、万艳红著。本书在编写过程中,得到了国家自然科学基金(编号 51468016)、江西省自然科学基金(编号 20171BAB206047)、江西省重点研发计划项目(编号 20171BBH80008),江西省科技支撑计划项目(编号 20151BBG70020)的资助。同时,本书还得到了武汉理工大学出版社编辑的大力支持和帮助,一并致以深深的谢意!囿于作者的水平,书中难免存在不妥之处,恳请读者批评指正。

作 者

2018年2月

目 录

1 绪论	(1)
1.1 磷与水体富营养化	(1)
1.1.1 水体富营养化及其防治措施	(1)
1.1.2 水体中磷酸盐的来源与危害	(2)
1.2 含磷废水处理技术	(2)
1.2.1 吸附法	(2)
1.2.2 生物法	(5)
1.2.3 化学沉淀法	(5)
1.2.4 膜技术法	(6)
1.3 除磷吸附剂的发展方向	(6)
1.4 水环境中重金属的污染及其危害	(6)
1.5 重金属废水处理技术与方法	(7)
1.5.1 化学沉淀法	(7)
1.5.2 离子交换法	(8)
1.5.3 膜过滤法	(8)
1.5.4 吸附法	(8)
1.6 重金属吸附剂的研究展望	(8)
参考文献	(9)
2 磁铁矿-针铁矿吸附含磷废水	(12)
2.1 引言	(12)
2.1.1 铁(氢)氧化物概述	(12)
2.1.2 铁(氢)氧化物吸附机理	(12)
2.1.3 铁(氢)氧化物吸附磷的研究进展	(13)
2.1.4 铁(氢)氧化物吸附废水中磷的影响因素	(13)
2.2 废弃物制备磁铁矿-针铁矿吸附剂及其物化性质表征	(16)
2.2.1 磁铁矿-针铁矿吸附剂的制备	(16)
2.2.2 吸附剂的物化性质及测试方法	(17)
2.3 磷在吸附剂(MGM)上的吸附行为研究	(20)
2.3.1 吸附等温线	(20)
2.3.2 吸附热力学、动力学	(21)
2.4 磷在 MGM 上吸附机理研究	(23)
2.4.1 吸附除磷效果随 pH 值的变化规律	(23)
2.4.2 不同磷浓度下 Zeta 电位随 pH 值的变化规律	(24)
2.4.3 不同 pH 值下吸附除磷效果随离子强度的变化规律	(25)

2.4.4	磷的吸附络合形式随 pH 值的变化规律	(26)
2.4.5	Fe ³⁺ 与 SCN ⁻ 显色实验	(26)
2.5	某汽车制造公司酸洗综合废水吸附除磷实验	(27)
2.5.1	最佳 pH 值的确定	(27)
2.5.2	最佳投加量的确定	(27)
2.6	小结	(28)
	参考文献	(29)
3	ZnO-ZnAl 水滑石深度去除生化尾水中含磷污染物	(33)
3.1	引言	(33)
3.1.1	水滑石的结构	(33)
3.1.2	水滑石的性质	(34)
3.1.3	水滑石制备方法	(34)
3.2	ZZA 水滑石的制备与表征	(35)
3.2.1	ZZA 的制备	(35)
3.2.2	吸附剂表征	(36)
3.3	ZZA 水滑石吸附模拟生化尾水中磷酸盐	(39)
3.3.1	ZZA 吸附磷酸盐的动力学研究	(39)
3.3.2	ZZA 吸附磷酸盐的等温线研究	(41)
3.3.3	ZZA 吸附磷酸盐的热力学研究	(43)
3.3.4	ZZA 吸附磷酸盐的影响因素	(44)
3.4	ZZA 吸附去除某城市污水处理厂尾水中的磷酸盐	(47)
3.4.1	最佳 pH 值	(47)
3.4.2	最佳投加量	(47)
3.4.3	最佳条件下的四种吸附剂对比	(48)
3.5	小结	(49)
	参考文献	(49)
4	好氧颗粒污泥的优化培养及吸附水体中 Cu ²⁺	(52)
4.1	引言	(52)
4.1.1	好氧颗粒污泥的形成过程	(52)
4.1.2	影响好氧颗粒污泥稳定性的因素	(53)
4.1.3	好氧颗粒污泥吸附重金属的国内外研究现状	(55)
4.2	好氧颗粒污泥的优化培养	(56)
4.2.1	实验装置运行控制	(56)
4.2.2	好氧颗粒污泥的形成	(57)
4.2.3	好氧颗粒污泥的形态变化	(59)
4.2.4	成熟颗粒污泥的物理和化学性质	(61)
4.2.5	Zeta 电位与 EPS 变化之间的关系	(62)
4.2.6	一个周期内 Zeta 电位和 EPS 的变化	(63)
4.3	好氧颗粒污泥对 Cu ²⁺ 的吸附行为	(64)

4.3.1	好氧颗粒污泥的特征分析	(64)
4.3.2	pH 值对吸附效果的影响	(66)
4.3.3	吸附时间和 Cu^{2+} 初始浓度对吸附效果的影响	(66)
4.3.4	吸附剂投加量对吸附效果的影响	(67)
4.3.5	吸附等温线	(68)
4.3.6	吸附动力学	(69)
4.3.7	吸附热力学	(70)
4.3.8	吸附机理	(70)
4.4	普通活性污泥对 Cu^{2+} 的吸附行为	(72)
4.4.1	pH 值的影响	(72)
4.4.2	吸附时间和 Cu^{2+} 初始浓度的影响	(73)
4.4.3	吸附剂投加量对吸附效果的影响	(74)
4.4.4	吸附等温线	(74)
4.4.5	吸附动力学	(75)
4.4.6	吸附热力学	(76)
4.4.7	吸附机理	(76)
4.5	小结	(77)
	参考文献	(78)
5	硝化好氧颗粒污泥对 Pb^{2+} 的吸附行为	(83)
5.1	引言	(83)
5.1.1	好氧颗粒污泥形成机制	(83)
5.1.2	颗粒污泥形成与稳定性的影响因素	(83)
5.1.3	胞外多聚物对生物聚集体的影响	(85)
5.1.4	EPS 的吸附作用	(87)
5.1.5	好氧颗粒污泥的应用研究	(88)
5.2	硝化好氧颗粒污泥的培养	(90)
5.2.1	硝化好氧颗粒污泥的培养装置、接种污泥和进水水质	(90)
5.2.2	硝化好氧颗粒污泥的培养特征	(91)
5.2.3	硝化好氧颗粒污泥的 Zeta 电位与 EPS	(96)
5.2.4	硝化好氧颗粒污泥对废水(COD/ $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /TP)的处理情况	(98)
5.3	干燥硝化好氧颗粒污泥对 Pb^{2+} 的吸附特性与机理研究	(100)
5.3.1	pH 值对吸附效果的影响	(100)
5.3.2	吸附剂加入量对吸附效果的影响	(101)
5.3.3	吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附动力学研究	(102)
5.3.4	吸附等温线	(104)
5.3.5	吸附机理	(106)
5.4	某铅蓄电池厂综合废水吸附除铅实验	(109)
5.4.1	最佳 pH 值的确定	(109)
5.4.2	最佳投加量的确定	(110)

5.5 小结	(111)
参考文献	(111)
6 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 吸附废水中 Cd^{2+} 和 Cu^{2+}	(116)
6.1 引言	(116)
6.1.1 磁性纳米吸附材料概述	(116)
6.1.2 磁性材料吸附剂的研究进展	(117)
6.1.3 磁性材料吸附剂的研究趋势	(119)
6.2 吸附剂的制备与结构性能表征	(120)
6.2.1 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的制备	(120)
6.2.2 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的改性物 PFM 的制备	(120)
6.2.3 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的结构性能表征	(120)
6.2.4 纳米 PFM 的结构性能表征	(123)
6.3 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能研究	(126)
6.3.1 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对 Cu^{2+} 的吸附行为	(126)
6.3.2 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对 Cd^{2+} 的吸附行为	(128)
6.4 纳米 PFM 对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的单一吸附行为研究	(135)
6.4.1 纳米 PFM 对 Cu^{2+} 的吸附行为研究	(135)
6.4.2 纳米 PFM 对 Cd^{2+} 的吸附行为研究	(138)
6.4.3 吸附正交实验	(141)
6.5 纳米 PFM 对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的竞争吸附行为研究	(143)
6.5.1 竞争离子相互之间的影响	(144)
6.5.2 竞争离子去除率随时间的变化关系	(145)
6.5.3 竞争离子去除率随初始浓度的变化关系	(146)
6.6 小结	(146)
参考文献	(148)
7 磁性(铁)氢氧化物吸附废水中的磷和 Cr^{6+}	(153)
7.1 引言	(153)
7.1.1 铁(氢)氧化物及其吸附特性	(153)
7.1.2 铁(氢)氧化物吸附磷及重金属	(153)
7.1.3 铁(氢)氧化物复合物吸附磷及重金属	(154)
7.1.4 铁(氢)氧化物及其复合物吸附废水中磷的影响因素	(155)
7.2 磁性铁氢氧化物的结构特征	(157)
7.2.1 磁性铁氢氧化物的制备	(158)
7.2.2 磁性铁氢氧化物结构性能表征	(158)
7.3 磁性针铁矿对磷的吸附研究	(166)
7.3.1 反应溶液 pH 值对吸附效果的影响	(166)
7.3.2 吸附剂投加量对吸附效果的影响	(167)
7.3.3 离子浓度对吸附效果的影响	(168)
7.3.4 吸附质浓度对吸附效果的影响	(169)

7.3.5 磁性针铁矿对磷的吸附等温线研究	(170)
7.3.6 磁性针铁矿对磷的吸附动力学研究	(172)
7.3.7 磁性针铁矿重复利用	(174)
7.4 磁性水铁矿对磷的吸附研究	(174)
7.4.1 反应溶液 pH 值对吸附效果的影响	(174)
7.4.2 吸附剂投加量对吸附效果的影响	(175)
7.4.3 离子浓度对吸附效果的影响	(176)
7.4.4 吸附质浓度对吸附效果的影响	(177)
7.4.5 磁性水铁矿对磷的吸附等温线研究	(178)
7.4.6 磁性水铁矿对磷的吸附动力学研究	(180)
7.4.7 磁性水铁矿重复利用	(182)
7.5 磁性针铁矿对 Cr^{6+} 的去除研究	(183)
7.5.1 pH 值对吸附效果的影响	(183)
7.5.2 吸附剂投加量对吸附效果的影响	(184)
7.5.3 吸附质浓度对吸附效果的影响	(184)
7.5.4 离子浓度对吸附效果的影响	(185)
7.5.5 磁性针铁矿对 Cr^{6+} 的吸附等温线	(186)
7.5.6 磁性针铁矿对 Cr^{6+} 的吸附动力学研究	(188)
7.6 磁性水铁矿对 Cr^{6+} 的去除研究	(190)
7.6.1 pH 值对吸附效果的影响	(190)
7.6.2 吸附剂投加量对吸附效果的影响	(190)
7.6.3 离子浓度对吸附效果的影响	(191)
7.6.4 磁性水铁矿对 Cr^{6+} 的吸附等温线	(192)
7.6.5 磁性水铁矿对 Cr^{6+} 的吸附动力学研究	(194)
7.7 小结	(196)
参考文献	(197)

1 绪 论

1.1 磷与水体富营养化

1.1.1 水体富营养化及其防治措施

水体富营养化是指由于大量的氮磷等植物性营养元素排入流速缓慢、更新周期长的地表水体,从而使藻类等水生生物大量生长繁殖,进而导致有机物产生的速度远远超过消耗速度,于是水体中有机物积蓄,水生生态平衡遭到破坏,并引起鱼类及其他生物大量死亡的现象。富营养化可分为自然富营养化和人工富营养化。自然富营养化是指在自然条件下,由于水土流失和降水输送等过程使水体中的富营养物质逐渐累积,致使一些湖泊从贫营养向富营养发展,逐渐变成沼泽,然后变成旱地,最后失去湖泊功能;人工富营养化是指由于人类对环境资源的开发利用以及工农业的快速发展导致大量植物性营养物质进入并累积到湖泊与河海中,在较短时间内造成富营养化现象。

就水体富营养化的成因而言,大致可从营养盐,铁硅含量,温度、光照、溶解氧三个方面予以解释,其中营养盐对水体富营养化起决定性作用。营养盐主要是指磷、氮元素,而氮元素的高含量不一定会产生富营养化,因此,磷是水体富营养化更为深层次的原因。生命周期理论认为氮、磷的过量排放是造成富营养化的根本原因,通过对藻类生长影响的研究表明:当水体中氮含量不足时,其可以利用具备固氮能力的微生物获得氮元素,但磷不可以通过其他形式获得。因此,较氮元素而言,控制水体磷含量对抑制富营养化更为重要。

导致水体富营养化的污染源包括三类:点源污染、面源污染和内源性底泥污泥。而磷的来源主要是点源污染,点源污染主要来自工业废水和生活污水的排放。有资料显示,2001年全国工业废水排放量达 201 亿吨,而湖泊与水库中的磷 80%来自工业废水排放。就太湖流域的城镇生活污水排放负荷而言,COD 上看占 43%,TP 上看占 60%,TN 上看占 25%,有机污染的占比较大,而 TP 的占比居第一位。

制订水体富营养化的防治措施,从政策层面而言,应把握好“控制”和“修复”两条主线。“控制”主要的着力点在于污染源的强制管理,“修复”的关键性在于使水体恢复其自身的生态平衡及自净能力等。具体到技术措施而言,须从以下几个方面予以考虑:

(1)控制外源性营养物质输入。如前所述,水体富营养化的根本原因是外界营养物的过量输入,因此要从根本上控制富营养化,必须限制外源性营养物的输入。简而言之,在污、废水排放之前须借助相关脱氮除磷技术,强制实行氮、磷等营养盐达标后排放。

(2)控制农业面源污染。农村面源污染控制应从改进农业生产耕作布局、合理灌溉、平衡施肥、数字农作技术等入手。

(3)加强治理工业废水和生活污水。对较为集中的工业园区应自行建立污水处理站,待处理后达到相关排放要求时才可排入市政排水系统。进一步完善城市排水系统,更好地收集城

市生活污水，避免因生活污水在流动过程中被分散而导致的再次污染。

(4)减少内源性营养物质负荷。内源污染控制主要就是污染沉积物中积累与释放的营养物质控制，一方面要做好沉积物中污染物的释放工作，另一方面就是定期清除污染沉积物。

1.1.2 水体中磷酸盐的来源与危害

随着经济的迅猛发展，人口的不断激增，工业化的脚步也正在逐步加快，人类活动范围的扩大也将含有大量营养物的生活用水和工业废水排入江河湖海。目前，水体的磷来源于外源输入和内源释放。外源输入包括城市废水的点源输入和农畜牧业的面源输入。城市污水处理厂二级生物处理可削减大部分磷酸盐，但二级出水的磷排放量仍高于水体自净的限度，从而导致水体磷含量逐步增加^[1]。据相关的农田磷肥流失试验发现，磷肥流失到水体的量占当年施肥量的 1.28%。而内源释放是指底泥中磷酸盐的释放，水体底部存在的活性有机碎屑层，在细菌等微生物的作用下，释放出大量的磷酸盐。斯托姆对藻类各种元素成分分析的研究表明，藻类经验组成式可表示为 $C_{106}H_{262}O_{110}N_{16}P$ ，从而计算组成元素的质量分数 C、H、O、N 和 P 分别为 35.8%、7.4%、49.6%、6.3% 和 0.9%。可以看到磷的比例最小，这充分说明磷是控制水中生物繁殖的关键所在。还有学者认为，在水生生态系统中，当水中的磷浓度低至 $30\mu g/L$ 时，也会刺激藻类的生长。

水体富营养化已成为我国面临的首要的水环境问题，据相关研究发现，磷是富营养化的主要污染指标之一。中国因磷污染而引起富营养的湖泊个数占总统计湖泊的 56%。值得注意的是，排入这些富营养型湖泊中的超过 66% 的磷都来源于生活和工业废水。富营养化水体由于磷含量过高会导致蓝藻大量生长，使得水体透明度降低，水体散发腥臭味，水中溶解氧减少，大量鱼虾死亡，最终导致水生态系统迅速崩溃^[2]。

1.2 含磷废水处理技术

磷进入水环境的主要途径是含磷工业废水、生活污水的排放。因此，在污、废水排放前有效地去除磷，是控制水体富营养化的重要手段。目前低磷废水的处理技术主要分为两大类：一是通过沉淀或吸附的方式，将废水当中的磷固化或使之沉淀进而进行清除；二是利用生物的新陈代谢功能让生物的细胞摄入磷。

1.2.1 吸附法

吸附是指液体或气体在与固体(吸附剂)接触时，根据分子的相互作用产生流体分子被吸附在吸附剂表面。对于流体的混合物，由于混合物中的分子因流固作用力的差异从而被优先浓缩，进而选择性吸附，实现分离。吸附剂一般具有以下性质：比表面积大、孔结构适宜、表面结构复杂及带特殊官能团等。

1.2.1.1 活性炭

活性炭是最成熟、最常见的吸附剂，有着大量的微孔，巨大的比表面积，良好的再生性能，吸附磷主要通过静电引力的物理吸附和化学键结合的化学吸附。近年来对活性炭用于吸附的研究，大多以改性的方式出现，通过增强化学吸附能力来提高除磷效果。

含铁活性炭有很好的吸附磷效果，Wang 等^[3]对比含铁活性炭(AC-Fe)和含铁氧化活性

炭(AC/O-Fe)后发现,通过硝酸氧化的活性炭可搭载更多的 Fe,从而在活性炭表面形成了大量的活性位点,得到了比 AC-Fe 更高的磷吸附效果。AC/N-Fe²⁺ 和 AC/N-Fe³⁺ 的吸附过程主要以表面吸附和颗粒内扩散为主,AC/N-Fe²⁺ 较 AC/N-Fe³⁺ 颗粒内扩散能力强,并且 AC/N-Fe²⁺ 的活化能(22.23kJ/mol)高于 AC/N-Fe³⁺ 的活化能(10.89kJ/mol)。综合研究表明:AC/N-Fe²⁺ 对磷的吸附效果优于 AC/N-Fe³⁺ 对磷的吸附效果^[4]。

ACF-La 吸附磷能力会因溶液中存在 NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 而变差^[5]。ACF-LaOH 吸附磷的主要机理是配体交换、静电作用和 Lewis 酸碱反应,pH 值增加会减弱配体交换和静电作用的能力,而增强 Lewis 酸碱反应的能力,使综合吸附量减少^[6]。Liu 等^[7]研究 ACF-LaFe 吸附磷发现,ACF-LaFe 带有大量净正电荷,使得其最大吸附容量高于 ACF-LaOH,室温下最大吸附容量可达 29.44mg/g,共存阴离子对吸附磷有不利影响,顺序为 F⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻>Cl⁻。

1.2.1.2 天然吸附材料

自然界中有部分天然材料如高岭土、沸石和工业废渣如高炉废渣等,都对水中的磷酸根离子有吸附效果。天然吸附材料的优势在于其成本较低,还可以以废治废。目前已经有许多专家学者对其有较为深入的研究,众多的实验结果表明,天然吸附材料的磷吸附容量与吸附材料中的 Ca、Mg、Al 等元素氧化物的多少成正相关,也就表明金属氧化物是吸附磷的重要活性点。

Mann 等在湿地中分别建造了含有电厂灰及高炉废渣的沙砾层,以此增加除磷效果,成果显著,饱和磷的吸附容量比之前的湿地高出数倍。Yamada 等从宏观上对高炉废渣的吸附性能进行实验,研究结果表明磷的吸附容量的影响因素有温度、溶液 pH 值等,且与高炉废渣中的 Ca、Si、Mg、Al 等元素含量成正相关。

在大自然中有许多高比表面积多孔性硅酸盐类物质,可以把其制作成各种具有相似结构的吸附剂。例如,用含有硅铝氧化物的膨润土混合镁、铝化合物后合成的吸附剂;运用海泡石及氯化镁制作而成的复合吸附剂等。经过改进的吸附剂对磷酸根的吸附能力有极大的提升。

1.2.1.3 金属(氢)氧化物

金属氧化物具有表面积大、羟基团众多和选择吸附性高的优点。

氧化铁吸附磷主要通过球面的静电吸附和球内络合的化学吸附^[8]。磁性氧化铁纳米粒子在磷的初始质量浓度为 2~20mg/L、吸附剂投加质量浓度为 0.6g/L、反应时间为 24h 时,得到磷最大吸附容量为 5.03mg/g,在 pH=11.1 时,吸附容量则急剧下降到 0.33mg/g^[9]。

L. Rodrigues 等^[10]研究水合氧化锆吸附磷发现,温度由 25℃ 升至 65℃ 时,吸附容量则由 53mg/g 升至 67mg/g,且在 12h 达到吸附平衡;在 pH=12 时能解吸约 74% 的磷。氧化锆纳米粒子吸附磷的速率很快,在 pH=6.2 时可达最大吸附容量,为 99.01mg/g,是吸附容量最高的吸附剂之一,高浓度的共存阴离子对磷的吸附影响很小,吸附的最适 pH 值为 2~6,吸附容量在 pH 值超过 7 时急剧下降^[11]。

铁-锆双金属氧化物对磷的吸附主要通过羟基取代和在水-氧化物界面形成表面复合物,起初 1.5h 的吸附就可以达到平衡吸附容量的 93% 以上,pH 值由 5.5 升到 8.5 时,最大吸附容量则从 33.4mg/g 下降到 24.9mg/g,溶液中 Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 的存在对磷吸附影响很小^[12]。铁-铜双金属氧化物在酸性条件下吸附磷效果较好,在 pH=7.0±0.1 时有最大吸附容量,为 35.2mg/g。溶液中存在的 Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 对磷的吸附没有显著影响,而存在的 F⁻ 和 SiO₃²⁻ 抑制了磷的吸附^[13]。铁-铝双金属氧化物的金属含量对吸附容量有明显的影响,在铁

铝的摩尔含铁量为 50%、pH=3 时,有最大吸附容量,为 61.5mg/g^[14]。锰-铝双金属氧化物除磷主要通过羟基取代和配体交换,溶液中 SO_4^{2-} 和 F^- 的存在对除磷影响较大,在 $T=25^\circ\text{C}$ 、pH=6.0 时的最大吸附容量为 59.8mg/g^[15]。

1.2.1.4 黏土矿物

黏土矿物是组成黏土岩和土壤的主要矿物。它们是一些以含铝、镁等为主的含水硅酸盐矿物,是各类土壤和沉积物的主要成分,其结构特征是一种含水的层状结构。常用于吸附工程的黏土矿物有高岭土、膨润土、蛭石、凹凸棒土和鹿沼土等。

翟由涛等^[16]研究经盐酸和煅烧改性的高岭土对磷的吸附效果发现,盐酸改性的高岭土表面积会增大,从而暴露大量的 Al、Si 等活性位点,吸附磷能力变强,质量分数为 9%的酸改性的高岭土在磷的初始质量浓度为 20mg/L 的 25mL 溶液中时吸附磷效果最佳,去除率为 81.8%,500℃煅烧改性的高岭土中 Al 元素表现出最佳的活化状态,对溶液中磷的去除率可达 99.5%。S. Gupta 等^[17]对比未改性、煅烧改性和酸改性的高岭土发现,酸改性的高岭土是这其中吸附磷容量最大的,投加少量的高岭土能大量减少溶液中的磷酸盐。

K. Reitzel 等^[18]用镧改性膨润土吸附淡水和咸水中的磷发现,pH 值超过 8.1 时,该膨润土和磷的结合能力受到较大影响,由于硬水中 CO_3^{2-} 浓度较高,这种影响在硬水中表现得更为明显。王峰等^[19]用盐酸和煅烧法研究改性膨润土吸附磷发现,除磷效果随酸浓度增加而变佳,500℃煅烧改性的膨润土在 $C_p=10\text{mg/L}$ 、pH=9 时对磷的去除率可达 92.77%,0.47mg/L 的剩余磷质量浓度已达到废水综合排放的一级 A 标准。

Huang 等^[20]研究用 $\text{La}(\text{OH})_3$ 改性的剥离蛭石吸附磷发现,在 25℃时有最大吸附容量,为 79.6mg/g,用该改性蛭石对 2mg/L 低浓度磷酸盐的二级出水进行处理,10min 即可达到 97.9%的除磷率,使磷的浓度降到了 50μg/L 以下,溶液中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的存在对除磷影响可以忽略不计,但 0.1mol/L 的 CO_3^{2-} 存在会使除磷率下降到 54.3%。Xie 等^[21]研究煅烧温度对凹凸棒土吸附磷的影响时发现,在 200~900℃的煅烧温度中,700℃煅烧的凹凸棒土有最大吸附容量,为 5.2mg/g。Yang 等^[22]研究鹿沼土对磷的吸附实验发现,吸附过程中前 110min 进行快反应,110min 之后到超过 24h 为慢反应,最大吸附容量为 2.13mg/g,由于吸附的最佳 pH=6,则鹿沼土对废水中磷的吸附一般无须调节 pH 值。

1.2.1.5 生物质

生物质主要指自然界中一切有生命的可以生长的有机物质。用于吸附工程的有机物质及其废弃物就是生物质吸附剂。生物质吸附剂具备以下优点:①材料成本低、分布广;②孔隙率高,表面积大;③表层含有较多羟基,改性简单,与磷酸根离子反应的活性较高;④在水中不溶解,易分离。近年来研究的生物质吸附剂有软体动物壳、蛋壳、甘蔗渣等。

Chen 等^[23]研究在磷的初始质量浓度为 10mg/L 时用牡蛎壳吸附磷发现,反应温度从 20℃升到 30℃和壳粒径从 590μm 降到 180μm,都会增大吸附容量,牡蛎壳有丰富的吸附位点,并且较大多数吸附剂更环保。另一种壳类,海湾扇贝和四角蛤蜊壳在 25℃下的单分子层饱和吸附磷量分别为 3.07mmol/g 和 3.32mmol/g,只是稍逊于方解石,吸附容量随温度升高而增大。

Köse 等^[24]用焙烧废蛋壳(CWE)吸附磷时发现,CWE 对磷的去除率在 pH 值为 2~10 时都能大于 99%,并得到吸附剂的最佳投加量为 0.1g/50mL,其他阴离子的存在对磷的吸附影响不大,吸附磷后的 CWE 由于含有大量钙、镁和磷,可用作肥料和土壤改良剂。附着氢氧化

铁的废蛋壳吸附磷的速率很快,在 $T=45^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=7$ 和 $C_{\text{ip}}=27\text{mg/L}$ 时,吸附 30min 就可以达到总吸附容量的 73%,温度升高会增大吸附容量和加快吸附速率。

W. Carvalho 等^[25]研究改性甘蔗渣吸附磷的效果发现,附着 Fe^{2+} (0.06mol/g) 的甘蔗渣比不附着 Fe^{2+} 的甘蔗渣在吸附磷的效率方面提高了 45%,羧甲基改性的甘蔗渣附着 Fe^{2+} 的浓度比未改性的甘蔗渣提高了 80%,只需要对原材料做稍微的化学改性,磷吸附性能就能得到大大的优化。向磷的初始质量浓度为 50mg/L 的 100mL 天然水体中投加 0.100g 用表氯醇和二甲胺改性的甘蔗渣,得到最大饱和磷吸附容量为 21.3mg/g ,改性甘蔗渣和未改性甘蔗渣的 Zeta 电位分别为 32mV 和 -22mV ,并且前者比后者表面更光滑。

除了上述几类吸附剂外,铁矿、石墨烯和凝胶等也可以作为除磷的吸附剂。M. Mallet 等^[26]研究水铁矿对磷酸盐的吸附实验发现,在 $\text{pH}=4$ 时得到最大吸附容量,为 104.8mg/g ;而在 $\text{pH}=7$ 时的吸附容量也有 77.8mg/g 。该吸附剂可直接用于市政污水($\text{pH}=6.5\sim 7.3$)的处理,溶液中 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的存在对除磷的影响很小。邵鹏辉等^[27]研究磷在磁铁矿-针铁矿混合相上的吸附发现,在 $C_{\text{ip}}=51.8\text{mg/L}$ 、 $\text{pH}=2$ 和混合相的投加量为 10g/L 时,对溶液中磷的去除率达到了 94.16%。在 $C_{\text{ip}}=100\text{mg/L}$ 和 $T=30^{\circ}\text{C}$ 时,石墨烯对磷的吸附容量达到了 89.37mg/g 。T. Singh 等^[28]用吸附了 Cu 的水凝胶无须任何处理直接用于吸附磷的研究发现,在 $\text{pH}=6.1$ 时有最大磷吸附容量,为 87.62mg/g ,共存阴离子对除磷影响的顺序为 $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$,前两者影响较大,后两者影响较小。

1.2.2 生物法

生物法去除磷酸盐技术早在 20 世纪 80 年代就在欧洲获得广泛的应用,在适宜的条件下可以去除污水中 90% 以上的磷酸盐,在中性和微碱性条件下处理效果更佳。目前主要的生物法除磷有两种:一种为聚合磷酸盐累积微生物(PHA)在厌氧和好氧环境交替下释磷、聚磷,即传统生物除磷技术;另一种为兼性厌氧硝化菌(DPB)在缺氧环境下摄磷,即反硝化除磷技术。前一种方法的处理原理是,聚磷菌在厌氧环境下释放少量的磷酸盐,在好氧环境下聚集大量的磷酸盐,进而通过排放高磷浓度的污泥将磷酸盐排出系统。后一种方法的处理原理是,反硝化聚磷菌在缺氧段以硝态氮作为电子受体,进行超量聚集磷酸盐。生物法除磷具有节省化学药剂、污泥产量低、肥料价值高、不会出现二次污染等优点。

目前获得广泛使用的生物除磷技术有:A/O 工艺、 A^2/O 工艺、Phostrip 工艺、Bardenpho 工艺、Phoredox 工艺、氧化沟工艺和人工湿地等。

1.2.3 化学沉淀法

化学沉淀法主要是通过向溶液中投放化学药剂从而形成不溶性的磷酸盐沉淀物,从而控制溶液中的 pH 值,去除不溶性的磷酸盐沉淀物,最终达到去除污水中磷的效果。化学沉淀除磷法中可以使用的金属盐主要包括钙、铁和铝盐三种。最常见的种类有石灰、硫酸铝、三氯化铁、硫酸铁、硫酸亚铁、聚氯化铝铁^[29]。因现实生活中废水的水质各有差异,所以在使用化学沉淀法除磷时的沉淀剂的类型、投放多少等各种因素都需要通过具体的实验来确定。

在废水中投放化学药剂本身就对生物系统存在着不同程度的危害,因此,在运用此法除磷时一定要严格控制化学试剂的投入量,并且由于废水种类繁多,若没有高效且新型的化学沉淀剂,那么用此种方法除磷的成本相对较高。

1.2.4 膜技术法

现代工业快速发展,污染物质种类繁多而复杂,导致传统的除磷技术渐渐地不能适应时代的要求。在这种大背景下,膜分离技术走进了人们的视野,逐渐成为水处理的热门方向。膜技术主要分两种,一种是生物膜技术,另一种是分子级介质膜技术。生物法存在三个明显的缺陷,分别是活性污泥易于沉降、生化反应速率较慢和剩余污泥处置费用较高。为此,专家们将膜技术引入生物法中,开发出一种新式的水处理方法——膜生物反应器(MRB)。而分子级介质膜技术主要起分离过滤功能,可以去除水中的磷酸盐^[30],按孔径大小可以分为微滤膜、纳滤膜、超滤膜、电渗析膜等。

由于膜技术具有设备简单、占地少、温度可控性好、无物化反应、针对性强、耗能低等优势,目前广泛应用于水处理领域,但在除磷方面还处在初级阶段。膜技术法解决了化学沉淀法有沉淀物生成的问题和生物法产生污泥的二次污染问题。

1.3 除磷吸附剂的发展方向

由于吸附法除磷有高效低耗的优点,在废水处理过程中具有显著的优越性,特别是可对低含量的溶质进行分离。针对不同的除磷工艺与当地的资源情况,可以选择不同的除磷吸附剂。凹凸棒土等黏土类物质对磷的吸附容量比其他吸附剂的小,但是其具有无臭、无味、无毒,比表面积大,化学稳定性好等特点,可作为一种潜在的优良吸附材料;金属氧化物吸附剂对磷具有相对较高的吸附容量(是其他类吸附剂的数倍),吸附速率快,显示出很好的吸附潜能,就吸附效能上来说更优于其他类型的吸附剂,是一类高效的优良吸附材料,但是由于大部分采用化学反应获得,故材料来源较窄,造价相对高;用废弃物资源化制备吸附剂,可以达到污泥减量化、废物资源化等目的,符合生态循环经济发展的要求,同时具有吸附容量高、资源来源广的优势,是除磷研究的重要方向。此外,结合现代先进的分子化学技术,探究各种吸附剂的除磷机理与吸附特性,明晰各类改性手段和运行条件的影响,获取高效吸附剂,对吸附法除磷在废水处理领域的应用与发展具有重要铺垫作用。

1.4 水环境中重金属的污染及其危害

水环境中重金属污染产生的毒性作用长期影响着人类生活和存在于水环境中的生物群落。即使是微量的重金属离子也会导致严重的污染问题。工业化进程加快了重金属对水体的污染,重金属污染物的主要来源包括矿物、化学品、纺织品、染料、油漆、金属,以及电镀、炼油、印刷、皮革、纸浆和纸张、化肥和农药的生产等。重金属的难降解、易在生物体内累积、对环境破坏性大等特点,已经在全世界范围内造成了严重的环境问题^[31]。由于重金属的不可生物降解性,大量的重金属污、废水通过江河、湖泊流入海洋,在被水生动、植物及土壤吸收后,通过生态环境和食物链的方式直接或间接地影响并危害到人类的健康。

常规的污水处理工艺对重金属的去除存在效率低、运行费用高、针对性差和出水水质难以达标等问题。如何运用高效、经济的手段去除重金属离子是近年来国内外专家学者的研究重点和关注方向。

1.5 重金属废水处理技术与方法

污水处理中存在的重金属,一般是指类金属或是有毒金属,包括镉、铬、铅、砷、镍、汞等有毒金属,以及钴、铁、钼、锰、锡、钒、铜、锌等人体内所必需的金属,但这些微量的重金属元素超过一定剂量后会表现出毒性。当前对重金属废水的处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜过滤法、吸附法、生物吸附法、电化学法、电解法以及光催化技术法等。各种不同的方法在不同的方面体现出不同的优势,本节主要对以下几类方法进行概述。

1.5.1 化学沉淀法

应用化学沉淀法处理重金属废水是目前应用最广泛、运行最成熟的方法。因其操作便捷、成本较低而在污水处理工艺中得到普遍使用^[32]。化学沉淀法主要包括中和沉淀法、硫化物沉淀法以及铁氧体法。

中和沉淀法:该法是通过向废水中投加一定量的氧化镁、烧碱等碱性物质,将废水的 pH 值调节至碱性。废水中的金属离子在碱性环境下,易形成难溶于水的氢氧化物固体沉淀而析出。再通过絮凝和沉淀过滤工艺使固液分离从而达到去除重金属的目的。

周芬等^[33]应用化学-混凝沉淀处理电镀废水中的氟效果显著。结果表明,当 CaCl_2 投加量与废水中氟离子摩尔比为 5:1(即 CaCl_2 质量浓度为 4782mg/L),聚合氯化铝(PAC)用量为 500mg/L, pH 值为 9.5,聚丙烯酰胺(PAM)用量达 2mg/L 时,出水中残留氟离子浓度可降至 8mg/L, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} 和 Zn^{2+} 的出水浓度分别降至 0.05mg/L、0.07mg/L、0.3mg/L 和 0.1mg/L,出水能达到《水污染物排放限值》(DB 44/26—2001)第二时段一级标准。张更宇等^[34]采用氟化钠和氢氧化钙为沉淀剂,去除汽车电镀废液中的重金属。研究表明,当溶液 pH 值为 8、温度为 20℃ 时,向 50mL 废磷化液中投加 0.42g 的氟化钠和 1.85g 氢氧化钙;反应 1h 后,锌、锰、镍三种重金属的去除率分别达到 99.8%、99.5%、99.7%。处理后的废水满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的二级标准要求。

硫化物沉淀法:与中和沉淀法相比,该法对重金属离子的去除效率更高,但是大多数金属硫化物沉淀的颗粒半径很小,在水中易发生团聚、凝胶现象,会对后期的固液分离提出更高的要求。硫化物沉淀法是通过投加硫化物使金属离子从溶液中析出沉淀,从而达到去除重金属离子的效果。常见的硫化物沉淀剂有硫化氢钠和硫化钠等。杨中超等^[35]研究了硫化物沉淀和中和沉淀工艺对强酸性体系下 As^{3+} 和 As^{5+} 的处理效果。研究表明,硫化物沉淀对 As^{3+} 的去除效果优于对 As^{5+} 的,且在 As^{5+} 的去除过程中存在 As^{5+} 转化为 As^{3+} 的还原过程;中和沉淀法对 As^{3+} 和 As^{5+} 的去除率均可达到 98% 以上,但不存在砷形态转化过程。

铁氧体法:该法是利用铁盐的性质,通过找到合适的工况,使得与各类重金属离子合成铁氧体晶体沉淀。石林等^[36]探究了常温还原铁氧体法处理含铬废水的最优工艺条件。实验表明,在 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Cr}^{6+})=6$,共沉淀的 pH=10.0,还原时间为 2min,共沉淀时间为 15min 的条件下,处理含铬废水可达最好效果,总铬浓度从 1600mg/L 降至 1.5mg/L 以下,符合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的要求。

由于化学沉淀法的处理机理,会产生大量的沉淀性固体废渣,如果该类固体废弃物没有得到妥善处理,将不可避免地发生二次污染。这将大大影响该法在工程上的应用前景和可持续

发展。

1.5.2 离子交换法

离子交换法的作用机理是通过离子交换试剂上存在的交换基团与废水中预处理的各种重金属离子进行选择性的离子交换,以此达到去除目的。离子交换法产生的废渣量仅为化学沉淀法产生的量的20%,固体废弃物的处置费用大大减少。而且离子交换法操作简单、易再生、处理量大、效果好,能够达到严格的排放标准,适合工业化生产。一般离子交换剂分为阴离子交换剂和阳离子交换剂。Moosavirad等^[37]应用离子交换法处理工业园区内的含重金属无机废水。实验表明,当pH值为4~6,离子交换树脂投加量为200mg时,对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附容量分别为45mg/g、50mg/g、50mg/g、40mg/g及60mg/g。

1.5.3 膜过滤法

膜过滤法也称膜分离技术,是一种常见的物理分离方法。该法不改变废水的化学性质,不会产生二次污染,只是通过渗透膜的选择透过性,截留大分子物质,进而将溶质与溶液分离开来。根据膜能够截留的物质粒径大小以及推动作用强弱可分为反渗透、电渗析、微滤、纳滤、超滤以及液膜法。

钟溢健等^[38]使用微界面溶胶凝胶法制备了一种全新的准对称结构无机薄膜(QSTFI膜),考察了QSTFI膜去除分离水中重金属 Cd^{2+} 的效能。结果表明,在 Cd^{2+} 浓度为10mg/L的条件下,QSTFI膜对 Cd^{2+} 的截留率超过99%。Qdais等通过使用RO反渗透膜处理含 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 重金属废水发现,RO膜的去除率分别达到98%和99%。

1.5.4 吸附法

吸附法是一类高效的处理方法,主要分为物理吸附作用及化学吸附作用。应用范德华力将离子吸附到官能团表面的作用为物理吸附作用;通过与表面化学键结合的作用为化学吸附作用。

吸附剂的种类有很多,各自有自己的优势和特点:生物质吸附剂即藻类、菌类等生物质材料,因组成其表面官能团的纤维素、羧基、氨基、羟基可与金属离子结合而表现出较大的吸附容量;活性炭吸附材料^[39]可通过与金属离子发生螯合或置换作用,将金属离子吸附于表面和孔道内;磁性纳米吸附剂因其有大比表面积、高吸附速率以及可通过外界磁场进行磁固相萃取的性质越来越受到国内外专家学者的关注。

1.6 重金属吸附剂的研究展望

作为一种重要的重金属废水的深度治理技术,吸附法具有操作简单、便捷等优点,已被广泛使用。但由于目前吸附剂价格普遍昂贵,因此开发廉价、高效率、无污染、可再次利用的吸附剂将是重金属离子吸附研究的主要方向。可以着重于生物吸附剂的开发研究,因为生物吸附剂来源广泛、种类多,并且大多都可以降解、不会造成二次污染;或开发一些具有较强吸附脱附功能的新型纳米吸附材料,在处理废水过程中提高对重金属离子的去除率。