



聚合物基/层状硅酸盐纳米复合 吸附材料制备技术与应用

张晓涛◎著
王喜明◎审



科学出版社

聚合物基/层状硅酸盐纳米复合 吸附材料制备技术与应用

张晓涛 著
王喜明 审

科学出版社

北京

内 容 简 介

聚合物基/层状硅酸盐纳米复合吸附材料是一类对多种重金属离子具有优良吸附性能的新型复合材料,因其具备有机聚合物和层状硅酸盐两种材料各自的特点,同时兼有复合材料独特的优异性能,且操作工艺简便,应用领域广泛,近年获得了深入的研究。本书阐述了工业重金属废水的污染来源、危害及吸附法处理重金属离子废水的研究现状,针对废水中重金属离子深度去除的难题,详细介绍了以聚合物木质纤维素和巯基木质纤维素与层状硅酸盐蒙脱土为原料,通过化学改性和插层复合技术制备纳米复合吸附剂,并应用于废水中重金属离子深度净化的方法。

本书适合从事有机聚合物/无机黏土复合材料生产与研究的技术人员参考,也可供化工、环保、石油、医药等领域和涉及重金属污染行业的研究人员、工程技术人员及高校师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物基/层状硅酸盐纳米复合吸附材料制备技术与应用 / 张晓涛著. —北京: 科学出版社, 2018.6

ISBN 978-7-03-059073-2

I. ①聚… II. ①张… III. ①复合硅酸盐-吸附-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 231278 号

责任编辑: 赵晓霞 李丽娇 / 责任校对: 杜子昂
责任印制: 张 伟 / 封面设计: 迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年6月第一版 开本: 787×1092 1/16

2018年6月第一次印刷 印张: 18 1/2

字数: 455 000

定价: 118.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

随着工业技术的不断发展，环境污染问题日益突出并已成为我国面临的主要社会问题。工业废水中重金属离子引起的水污染已经严重影响人类的身体健康，去除废水中重金属离子意义重大。木质纤维素是一种天然有机高分子聚合物，广泛存在于木材、竹材、秸秆、草类及其他植物材料中，其分子结构中存在羟基、羟甲基、羧基等多种活性基团，对重金属离子具有良好的吸附性能。但由于其结构复杂，应用受到很大的限制。开发研究木质纤维素基吸附材料，是近年来木质纤维素高值化利用的主要方向。无机层状硅酸盐黏土矿物在内蒙古储量丰富、分布广泛，其层状结构可提供巨大的比表面积，是制备新型复合吸附材料的理想原料。作者用这些天然可再生资源进行化学改性及深加工综合利用，制备聚合物基/层状硅酸盐纳米复合吸附材料，并用于工业废水中的重金属离子污染物的吸附分离，研究该吸附材料的循环再生利用，提高低质原料附加值，将为林业生物质资源高效转化利用提供相应的理论基础，更有利于提升聚合物资源开发的新型材料在高分子产业中的广泛应用，在促进农业的工业化发展过程中将会产生显著的经济效益、生态效益和社会效益。

作者以木质纤维素和巯基化改性的木质纤维素与蒙脱土为原料，采用溶液插层复合制备技术合成了相应的木质纤维素/蒙脱土和巯基木质纤维素/蒙脱土两种新型纳米复合吸附材料，研究分析了两种纳米复合吸附剂对水体中多种重金属离子污染物的吸附、解吸和循环利用性能，深入探讨吸附作用机理，取得了一系列创新性的学术研究成果，为我国木质纤维素和层状硅酸盐黏土矿物的综合利用提供了新的途径，促进了农林生物质资源的低碳加工、高效利用和绿色发展。

中国工程院院士



2018年6月

前 言

随着现代工业经济的快速发展,冶炼、采矿、化工、电子、医药等企业排放了大量含重金属离子的工业废水,造成我国水体重金属污染日益严重。重金属污染物很难被生物分解和破坏,一旦排入环境会通过食物链循环进入动植物体内,最终对人体健康造成极大的危害。因此,重金属废水的治理已受到国内外科研工作者的普遍重视,在处理重金属离子污染物时采取了非常谨慎和重视的态度,并且积极探索各种有效的处理方法。目前,利用廉价的生物材料对废水中重金属离子进行去除回收处理的吸附法,因成本低、效率高、可操作性强、环保等优点具有广阔的应用前景。木质纤维素(LCS)是一类具有三维空间结构的可再生聚合物资源,也是一种天然多孔性高分子材料,其结构中富含多种活性官能团,对重金属离子具有潜在的吸附能力,但因多分散性和结构不均一性,在实际的应用中吸附能力受到一定的限制。以蒙脱土(MTN)为典型代表的层状硅酸盐黏土矿物来源广泛、价廉易得、离子交换性强,片层可以剥离成更薄的单晶片而具有较大的比表面积,对重金属离子有较强的吸附性能,但其在水中的膨胀性、分散悬浮性致使吸附选择性较差。考虑到合理充分利用生物质资源,必须在分子水平上对生物质材料的性能进行优化设计使其附加值实现最大化,有机聚合物/无机层状硅酸盐黏土矿物纳米复合材料因兼备有机和无机材料各自的特点,也具有纳米复合材料优良的性质,已成为当前材料科学领域研究追逐的热点之一。

本书主要以LCS和经巯基修饰的SH@LCS为基体,与MTN通过溶液插层复合法等改性手段,制备出新型的纳米复合吸附材料,并对其吸附重金属离子的性能进行了优化研究和机理探讨。主要包括以下四个部分:①采用溶液插层复合法,通过单因素试验优化各制备工艺条件,如MTN的CEC值、LCS与MTN的投料比、NaOH质量浓度、插层反应温度和插层反应时间,成功制备了LCS/MTN纳米复合吸附材料。利用 N_2 吸脱附曲线、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等表征手段对其结构和表观形貌进行分析。②以LCS/MTN纳米复合吸附材料作为吸附剂,对Cu(II)、Mn(II)、Zn(II)、Cd(II)、Hg(II)、Fe(III)、Co(II)和Ni(II)的模拟废水溶液进行了吸附和解吸循环性能的研究,同时,利用FTIR、SEM和光电子能谱(EDS)等技术手段对吸附和解吸前后的LCS/MTN进行表征分析,深入探讨吸附机理。③通过巯基乙酸改性制得SH@LCS,改性后的SH@LCS纳米复合材料中—SH含量为4.102%。再将SH@LCS与MTN进行溶液插层复合反应,制备出新型SH@LCS/MTN纳米复合吸附材料。单因素试验方法考察了SH@LCS与MTN的投料比、NaOH质量浓度、反应时间和反应温度对水体中Fe(III)的吸附效果,确定最优的SH@LCS/MTN制备工艺条件。利用 N_2 吸脱附曲线、FTIR、XRD、SEM和TEM表征分析SH@LCS/MTN纳米复合吸附材料的微观结构。④使用SH@LCS/MTN新型纳米复合

吸附材料对 Cu(II) 等 9 种重金属离子模拟废水溶液进行了吸附实验, 采用单因素试验方案优化吸附条件, 并对吸附重金属离子饱和的 SH@LCS/MTN 进行超声波解吸及循环再生性能测试, 单因素试验考察了多种影响解吸量的因素。此外, 对循环再生后的 SH@LCS/MTN 成功进行了巯基毒性的降解实验。利用 FTIR、SEM 和 EDS 等表征分析手段, 对吸附机理进行研究。

感谢国家自然科学基金(21467021, 31760186); 国家林业局公益性行业科研专项经费(201101004); 内蒙古自治区科技成果巯基木质纤维素/蒙脱土复合重金属吸附剂及制备与应用专利技术转化项目(CGZH2018136); 内蒙古自治区“草原英才”工程青年创新创业人才(Q2017053)对本书出版提供的资助。

在本书出版之际, 衷心感谢内蒙古农业大学王喜明教授的精心指导和培养, 感谢硕士研究生安宇宏、谢孔辉协助完成部分实验。

限于笔者知识水平和精力, 书中不妥之处在所难免, 敬请同行专家及广大读者原谅并批评指正。

张晓涛

2018年6月

目 录

| | |
|-------------------------------|----|
| 序 | |
| 前言 | |
| 绪论 | 1 |
| 0.1 废水中重金属离子的污染现状、来源和危害 | 1 |
| 0.1.1 废水中重金属离子的污染现状和来源 | 1 |
| 0.1.2 废水中重金属离子的危害 | 2 |
| 0.2 重金属废水的处理方法研究及进展 | 6 |
| 0.2.1 化学沉淀法 | 6 |
| 0.2.2 氧化还原法 | 6 |
| 0.2.3 电化学法 | 7 |
| 0.2.4 吸附法 | 7 |
| 0.2.5 离子交换法 | 8 |
| 0.2.6 膜分离技术 | 8 |
| 0.2.7 生物处理法 | 8 |
| 0.3 木质纤维素在重金属离子废水处理中的应用 | 9 |
| 0.3.1 木质纤维素的主要成分和结构 | 9 |
| 0.3.2 木质纤维素的化学改性 | 11 |
| 0.3.3 木质纤维素对重金属离子的吸附研究 | 12 |
| 0.4 层状硅酸盐在重金属离子废水处理中的应用 | 13 |
| 0.4.1 层状硅酸盐的资源概况和应用现状 | 13 |
| 0.4.2 蒙脱土的结构特征和基本性质 | 14 |
| 0.4.3 改性层状硅酸盐对重金属离子的吸附研究 | 15 |
| 0.5 聚合物基/层状硅酸盐纳米复合吸附材料的研究进展 | 16 |
| 0.5.1 聚合物基/层状硅酸盐纳米复合吸附材料的概况 | 16 |
| 0.5.2 聚合物基/层状硅酸盐纳米复合吸附材料的分散 | 17 |
| 0.5.3 聚合物基/层状硅酸盐纳米复合吸附材料的制备 | 18 |
| 0.5.4 聚合物基/层状硅酸盐纳米复合吸附材料的分类 | 19 |
| 0.5.5 聚合物基/层状硅酸盐纳米复合吸附材料的插层机理 | 20 |
| 0.5.6 聚合物基/层状硅酸盐纳米复合吸附材料的研究现状 | 21 |
| 0.6 固体表面的吸附及吸附模型研究 | 22 |
| 0.6.1 固体表面的吸附作用 | 22 |
| 0.6.2 吸附动力学模型 | 23 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 0.6.3 | 吸附的等温模型 | 24 |
| 第 1 章 | 木质纤维素/蒙脱土 (LCS/MTN) 纳米复合吸附材料的制备及表征 | 27 |
| 1.1 | 实验仪器和试剂 | 27 |
| 1.1.1 | 实验仪器 | 27 |
| 1.1.2 | 实验材料 | 28 |
| 1.2 | 实验方法 | 28 |
| 1.2.1 | LCS/MTN 纳米复合吸附材料的制备 | 28 |
| 1.2.2 | LCS/MTN 纳米复合吸附材料的表征 | 29 |
| 1.3 | 结果与讨论 | 29 |
| 1.3.1 | LCS/MTN 的表征分析 | 29 |
| 1.3.2 | 制备条件对 LCS/MTN 纳米复合吸附材料插层效果的影响 | 33 |
| 1.4 | 本章小结 | 36 |
| 第 2 章 | LCS/MTN 纳米复合吸附材料对重金属离子的吸附、解吸及再生性能研究 | 38 |
| 2.1 | Cu (II) 的吸附性能测试 | 38 |
| 2.1.1 | Cu (II) 吸附实验仪器和试剂 | 38 |
| 2.1.2 | Cu (II) 标准曲线的制作 | 39 |
| 2.1.3 | 吸附及解吸再生实验 | 40 |
| 2.1.4 | 实验结果与讨论 | 41 |
| 2.1.5 | LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Cu (II) 的吸附性能 | 52 |
| 2.2 | Mn (II) 的吸附性能测试 | 53 |
| 2.2.1 | Mn (II) 吸附实验仪器和试剂 | 53 |
| 2.2.2 | Mn (II) 标准曲线的制作 | 53 |
| 2.2.3 | 吸附及解吸再生实验 | 54 |
| 2.2.4 | 实验结果与讨论 | 55 |
| 2.2.5 | LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Mn (II) 的吸附性能 | 65 |
| 2.3 | Zn (II) 的吸附性能测试 | 66 |
| 2.3.1 | Zn (II) 吸附实验仪器和试剂 | 66 |
| 2.3.2 | Zn (II) 标准曲线的制作 | 66 |
| 2.3.3 | 吸附及解吸再生实验 | 67 |
| 2.3.4 | 实验结果与讨论 | 68 |
| 2.3.5 | LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Zn (II) 的吸附性能 | 77 |
| 2.4 | Cd (II) 的吸附性能测试 | 78 |
| 2.4.1 | Cd (II) 吸附实验仪器和试剂 | 78 |
| 2.4.2 | Cd (II) 标准曲线的制作 | 78 |
| 2.4.3 | 吸附及解吸再生实验 | 79 |
| 2.4.4 | 实验结果与讨论 | 80 |
| 2.4.5 | LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Cd (II) 的吸附性能 | 89 |
| 2.5 | Hg (II) 的吸附性能测试 | 89 |

| | |
|---|------------|
| 2.5.1 Hg (II) 吸附实验仪器和试剂 | 89 |
| 2.5.2 Hg (II) 标准曲线的制作 | 90 |
| 2.5.3 吸附及解吸再生实验 | 91 |
| 2.5.4 实验结果与讨论 | 92 |
| 2.5.5 LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Hg (II) 的吸附性能 | 100 |
| 2.6 Fe (III) 的吸附性能测试 | 102 |
| 2.6.1 Fe (III) 吸附实验仪器和试剂 | 102 |
| 2.6.2 Fe (III) 标准曲线的制作 | 103 |
| 2.6.3 吸附及解吸再生实验 | 103 |
| 2.6.4 实验结果与讨论 | 104 |
| 2.6.5 LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Fe (III) 的吸附性能 | 113 |
| 2.7 Co (II) 的吸附性能测试 | 114 |
| 2.7.1 Co (II) 吸附实验仪器和试剂 | 114 |
| 2.7.2 Co (II) 标准曲线的制作 | 115 |
| 2.7.3 吸附及解吸再生实验 | 115 |
| 2.7.4 实验结果与讨论 | 116 |
| 2.7.5 LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Co (II) 的吸附性能 | 128 |
| 2.8 Ni (II) 的吸附性能测试 | 129 |
| 2.8.1 Ni (II) 吸附实验仪器和试剂 | 129 |
| 2.8.2 Ni (II) 标准曲线的制作 | 129 |
| 2.8.3 吸附及解吸再生实验 | 130 |
| 2.8.4 实验结果与讨论 | 131 |
| 2.8.5 LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Ni (II) 的吸附性能 | 140 |
| 2.9 LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Cu (II) 等 8 种重金属离子吸附性能的比较 | 141 |
| 第 3 章 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料的制备及表征 | 144 |
| 3.1 实验原料及设备 | 144 |
| 3.1.1 实验仪器 | 144 |
| 3.1.2 实验材料 | 145 |
| 3.2 实验方法 | 145 |
| 3.2.1 SH@LCS 的制备 | 145 |
| 3.2.2 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料的制备 | 146 |
| 3.2.3 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料的表征 | 146 |
| 3.3 结果与讨论 | 147 |
| 3.3.1 SH@LCS/MTN 的表征分析 | 147 |
| 3.3.2 SH@LCS/MTN 制备过程中影响因素分析 | 151 |
| 3.4 本章小结 | 155 |

| | |
|---|-----|
| 第4章 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料对重金属离子的吸附 | 156 |
| 4.1 Pb (II) 的吸附性能测试 | 156 |
| 4.1.1 Pb (II) 吸附实验仪器和试剂 | 156 |
| 4.1.2 Pb (II) 标准曲线的制作 | 157 |
| 4.1.3 吸附、解吸再生及巯基降解实验 | 158 |
| 4.1.4 实验结果与讨论 | 159 |
| 4.1.5 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Pb (II) 的吸附性能 | 170 |
| 4.2 Cu (II) 的吸附性能测试 | 170 |
| 4.2.1 Cu (II) 吸附实验仪器和试剂 | 170 |
| 4.2.2 吸附、解吸再生及巯基降解实验 | 171 |
| 4.2.3 实验结果与讨论 | 171 |
| 4.2.4 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Cu (II) 的吸附性能 | 182 |
| 4.3 Mn (II) 的吸附性能测试 | 183 |
| 4.3.1 Mn (II) 吸附实验仪器和试剂 | 183 |
| 4.3.2 吸附、解吸再生及巯基降解实验 | 183 |
| 4.3.3 实验结果与讨论 | 184 |
| 4.3.4 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Mn (II) 的吸附性能 | 194 |
| 4.4 Zn (II) 的吸附性能测试 | 195 |
| 4.4.1 Zn (II) 吸附实验仪器和试剂 | 195 |
| 4.4.2 吸附、解吸再生及巯基降解实验 | 195 |
| 4.4.3 实验结果与讨论 | 196 |
| 4.4.4 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Zn (II) 的吸附性能 | 206 |
| 4.5 Cd (II) 的吸附性能测试 | 207 |
| 4.5.1 Cd (II) 吸附实验仪器和试剂 | 207 |
| 4.5.2 Cd (II) 标准曲线的制作 | 208 |
| 4.5.3 吸附、解吸再生及巯基降解实验 | 208 |
| 4.5.4 实验结果与讨论 | 209 |
| 4.5.5 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Cd (II) 的吸附性能 | 219 |
| 4.6 Hg (II) 的吸附性能测试 | 220 |
| 4.6.1 Hg (II) 吸附实验仪器和试剂 | 220 |
| 4.6.2 吸附、解吸再生及巯基降解实验 | 221 |
| 4.6.3 实验结果与讨论 | 221 |
| 4.6.4 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Hg (II) 的吸附性能 | 231 |
| 4.7 Fe (III) 的吸附性能测试 | 233 |
| 4.7.1 Fe (III) 吸附实验仪器和试剂 | 233 |
| 4.7.2 吸附、解吸再生及巯基降解实验 | 233 |
| 4.7.3 实验结果与讨论 | 234 |
| 4.7.4 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Fe (III) 的吸附性能 | 245 |

| | |
|--|-----|
| 4.8 Co (II) 的吸附性能测试····· | 246 |
| 4.8.1 Co (II) 吸附实验仪器和试剂····· | 246 |
| 4.8.2 吸附、解吸再生及巯基降解实验····· | 246 |
| 4.8.3 实验结果与讨论····· | 247 |
| 4.8.4 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Co (II) 的吸附性能····· | 257 |
| 4.9 Ni (II) 的吸附性能测试····· | 258 |
| 4.9.1 Ni (II) 吸附实验仪器和试剂····· | 258 |
| 4.9.2 吸附、解吸再生及巯基降解实验····· | 259 |
| 4.9.3 实验结果与讨论····· | 260 |
| 4.9.4 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Ni (II) 的吸附性能····· | 270 |
| 4.10 SH@LCS/MTN 纳米复合吸附材料对 Cu (II) 等 9 种重金属离子吸附性能 的比较····· | 271 |
| 参考文献····· | 274 |

绪 论

0.1 废水中重金属离子的污染现状、来源和危害

0.1.1 废水中重金属离子的污染现状和来源

我国水资源总量较多,但水资源人均量并不丰富,若按人均水资源占有量这一指标来衡量,仅占世界平均水平的 1/4,缺水状况在我国普遍存在,并且呈现逐年递增的趋势。随着世界经济和我国现代工业的迅猛发展,冶炼、采矿、电镀、化工等行业每年排放的工业废水中含有多种重金属离子,水中的污染物含量已经超出了水体的自净能力,致使水体生态环境恶化,重金属污染已成为世界性的环境问题之一。重金属元素一般是指相对密度大于或等于 5 的金属元素,包括金、银、铜、铅、锌、镍、钴、铬、汞等共 45 种。在环境保护领域中的重金属一般指铅、镉、汞和类金属砷等生理毒性显著的元素,也指具有一定毒性的一般重金属,如锌、钴、铜、镍、锰等。这些重金属在水中很难被分解和破坏,并可通过土壤、水、空气,尤其是食物链,在动植物体内累积和富集,人食用后在体内生成毒性更大的有机物或无机物,导致慢性中毒,对人类的身体健康产生严重的危害。

我国是发展中国家,在工业化进程中积累形成的水体重金属污染近年来逐渐显现,并呈现出多发态势。目前全国 500 多条主要河流中,江河湖库底质的污染率高达 80.1%。流经全国 40 多个大城市的河流中,有 90%以上受到污染,对环境和居民身体健康产生了较大的影响。我国水资源流域分为长江、黄河、海河、松花江、淮河、珠江和辽河七大水系,其沿岸汇集了全国 80%以上的城市及乡镇,是全国流域污染治理最重要的区域。针对我国 44 个湖泊的水质进行监测评价,水质符合和优于Ⅲ类水的面积占 44.2%,Ⅳ类水和Ⅴ类水的面积共占 32.5%,劣Ⅴ类水的面积占 23.3%。对上述主要江河流域重金属含量分析得出,各个流域均受到不同程度的重金属污染,黄河、淮河、松花江等十大流域的流域片重金属超标断面的污染程度超出Ⅴ类标准;苏州河铅全部超标、镉 75%超标、汞 62.5%超标;黄浦江干流表层沉积物中,镉超背景值 2 倍、铅超标 1 倍、汞含量明显增加,江底沉积物中砷污染程度严重;长江沿岸的水质,铅、锌超标并在动植物中富集,中下游沉积物中的重金属浓度明显增加;由长江、珠江、黄河等河流携带入海的重金属污染物总量约为 3.4 万 t,对海洋水体的污染巨大。在我国近岸海域海水抽样检测中,铅的超标率达到 62.9%,最大值超Ⅰ类海水标准 49 倍,铜的超标率为 25.9%,汞和镉的含量也均超标。

2008 年,我国相继发生了贵州独山、广西河池、云南阳宗海、湖南辰溪等多起重金属污染事件。2009 年 8 月以来,又发生了陕西凤翔儿童血铅超标、湖南浏阳镉污染等多起特重大重金属污染事件,对生态环境和居民的健康均造成了严重的影响。据 2015 年环境统计年报,我国排放的工业废水中重金属汞、镉、六价铬、总铬、铅和砷排放量分别为

1.0 t、15.5 t、23.5 t、104.4 t、77.9 t 和 111.6 t，其中 76.5% 的重金属污染来源于有色金属冶炼和压延加工业、有色金属采矿选业、化学原料和化学制品制造业。2011 年 4 月初，我国首个“十二五”专项规划——《重金属污染综合防治“十二五”规划》获得国务院正式批复，在重金属污染综合防治规划中，汞、铅、镉、铬和类金属砷 5 种重金属被列为重点防控的重金属污染物，同时兼顾铜、镍、钴、锰、锌等重金属污染物。“十三五”期间，国务院及各级地方政府继续提出综合防治重金属污染的专项项目和方案。

重金属的来源非常广泛，工业生产是重金属污染的主要来源，矿山开采、钢铁及有色金属冶炼、金属材料加工、电池、油漆、橡胶、塑料、皮革等工业加工过程中会产生大量的重金属污染。由这些工业企业排放的废水、废渣直接进入水体及土壤中，废气中的重金属经沉降也进入水体和土壤等环境中，造成生态环境中重金属浓度严重超标（图 0-1）。在农药、化学肥料等农业生产中，污水灌溉、劣质化肥等的不合理使用，以磷肥为例，生产磷肥的磷矿石成分中含有较多的锌、铜、镍、铅等重金属，其中的重金属杂质会直接或间接地导致土壤、水体被污染。随着我国城市化进程的加快，城市的污水和垃圾也日益变成重金属污染的来源之一，污染过程主要包括城市污水处理中产生的污泥堆放、城市垃圾渗滤液的泄漏及垃圾焚烧、含铅汽油的燃烧及机动车等交通工具尾气的排放等。另外，建筑材料、厨具、油漆、瓷器、金属管道、电池等大量的生活用品中也含有多种重金属元素，若不经处理直接释放，会对周围环境造成二次污染。可见，重金属污染问题日益严重，治理环境污染问题已迫在眉睫。

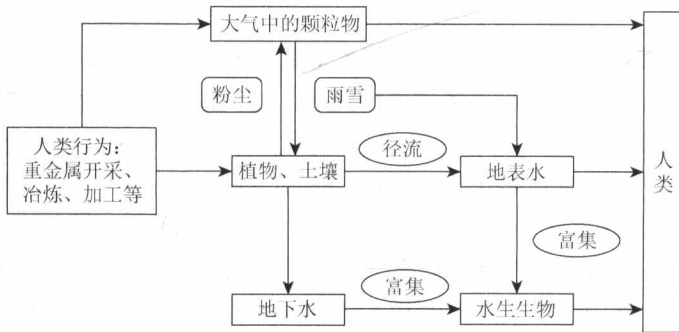


图 0-1 重金属离子在生态环境介质中的迁移过程

0.1.2 废水中重金属离子的危害

重金属排放到环境中后，只能改变其形态或被转移、稀释、在生物体内积累，难以降解，危害较大。重金属污染物与其他的水体污染物相比有以下几个特点：一是隐蔽性，重金属污染在视觉上不易辨认，导致受到污染的食物被直接食用，受到污染的水源被用于农田灌溉，受到污染的土壤被用于种植庄稼，因此对人类的健康产生直接或间接的危害；二是长期持续性，绝大多数的重金属污染物性质稳定，在环境中很难通过自然界本身物理、化学或生物的净化作用发生降解，相反，某些重金属还能在微生物的作用下转化成相应的金属有机化合物，产生更大的毒性，从而长期持续性地对环境产生污染和危害；三是生物

富集性,重金属可以通过生物的食物链,成千上万倍地富集,使其在生物体内达到相当高的浓度,最终进入人体后,与生物高分子物质,如蛋白质和酶等,发生强烈的相互作用而失去活性,蓄积在人体的某些器官中产生毒性效应,导致慢性中毒,最终对人类健康造成严重的危害。

1. 铜污染

铜(Cu)是人体必需的微量元素之一。铜污染主要来源于铜锌矿的开采和冶炼、金属加工、钢铁生产和机械制造排放的烟尘等。含铜废水灌溉农田,会使铜在土壤和农作物中累积,造成粮食污染。土壤、大气和水中的铜被植物和动物所吸收,继而被人类食用,造成相应的污染和中毒。正常情况下,成年人每千克体重中,铜含量为1.4~2.1 mg;血液中铜的含量为1.0~1.5 mg;每日从食物中摄取2.0 mg就足以维持代谢平衡。水中铜含量达0.01 mg/L时,对水体自净有明显的抑制作用;地表水最高允许浓度为0.1 mg/L;生活饮用水的铜浓度不得超过1.0 mg/L。铜是机体内蛋白质和酶的重要组成部分,缺铜会导致冠状动脉性心脏病、营养性贫血、白癜风、骨质疏松症、胃癌及食道癌等疾病。当人体摄入过量的铜时,可触发膜结构的改变和胞内损伤,引起一系列的铜中毒反应和严重的小儿发育不良等。

2. 锰污染

锰(Mn)是人体必需的微量元素之一。锰污染主要来源于制造锰铁和含锰合金、采矿和冶炼、干电池、染料、油漆、塑料等工业中,近年来,由于无铅汽油广泛采用含锰的有机化合物甲基环戊二烯羰基锰代替四乙基铅作为汽油防爆剂,环境中锰的含量快速增加。食物是摄取锰的主要途径,成年人每日摄取锰的总量不得超过3.8 mg,生活饮用水中锰的含量不得超过0.1 mg/L。呼吸道是工业生产中人体锰吸收的主要途径,居住区大气中锰的最高允许浓度为日平均0.01 mg/m³,锰被吸入人体后与 β -球蛋白结合,成为特殊的转移蛋白“转锰素”,很快运转并均匀分布在各组织中,以不溶性磷酸锰的形式储留于体内。锰的主要毒性作用表现有头晕、腹痛、急性肺炎、支气管炎、神经功能障碍、肺尘、锥体外系受损、骨骼畸形、生殖机能异常等症状。

3. 锌污染

锌(Zn)是人体必需的微量元素之一。锌污染主要来源于镀锌、锌矿开采、仪器仪表、冶炼加工等工业中,汽车轮胎磨损及煤燃烧的粉尘中均含有锌及其化合物。普通成年人人体含锌量为2.0~2.5 mg,含锌的酶有80余种,在血液中锌是血清、红细胞、白细胞的固有成分。工业废水中锌常以羟基络合物存在,如 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,废水中锌的浓度为 Zn^{2+} 与上述4种络合物之和。锌对水生生物的毒性比对人的毒性大许多倍,生活饮用水的锌含量不得超过1.0 mg/L,地表水中锌最高允许浓度为1.0 mg/L,工业废水中锌的最高排放浓度为5.0 mg/L,废水中的 Zn^{2+} 能用中和法处理的最低浓度极限值为 10^{-7} g/L。过量的锌会引起锌中毒,特别是在涂锌容器内制造酸性食品更易发生中毒引起急性胃肠炎、侏儒症、糖尿病、高血压、肺炎、生殖发育缓慢、先天性

畸形、精神分裂症及癫痫病等。人体中的锌对镉的毒性也有抑制作用，锌与镉竞争，可以对抗镉的毒性，因此锌有减轻镉对人体毒害的作用。

4. 镉污染

镉 (Cd) 是人体非必需元素。镉污染主要来源于电镀、镉矿开采、镉黄颜料、有色金属冶炼、电池、化学加工、垃圾塑料制品的焚化等工业的排放。正常人血液中的镉浓度小于 $5 \mu\text{g/L}$ ，尿中小于 $1 \mu\text{g/L}$ 。人体对镉的吸收途径主要有呼吸道、消化道、皮肤等循环系统，镉被人体吸收后，在体内形成镉硫蛋白，选择性地蓄积于肝、肾中，引起泌尿系统功能的紊乱。天然淡水中，镉的含量大约为 $0.1 \mu\text{g/L}$ ，主要以有机络合物的状态存在，海水中镉平均含量为 $0.11 \mu\text{g/L}$ ，主要以氯化镉的胶体状态存在。水中含镉 0.1 mg/L 时，可轻度抑制地面水的自净作用，镉对水生生物的安全浓度为 0.014 mg/L ，农灌水中含镉不得超过 0.007 mg/L 。长期摄入微量镉容易引起听力障碍、骨痛病、免疫力低下、肾功能不全、染色体畸变、肺癌等。典型的镉污染事件有日本富山县的“痛痛病”、湖南浏阳镉污染事件和广西龙江镉污染事件。

5. 汞污染

汞 (Hg) 在自然界中分布极少，是稀有金属，属于剧毒物质。汞矿的开采及冶炼、自制碱、塑料、电池、含汞废水灌溉、含汞农药和肥料的施用、科研耗材、照明用灯、齿科材料等均可造成汞的环境污染。存在于生态环境中的汞可通过自然现象循环进入植物及水生生物体内形成生物富集，最终通过多种途径进入人体。正常人血液中的汞浓度小于 $10 \mu\text{g/L}$ ，尿液中的汞浓度小于 $20 \mu\text{g/L}$ 。人体对汞的摄入主要是通过呼吸道、眼睛和皮肤接触及饮食，血液中的汞可进入脑组织中并不断蓄积，达到一定的浓度时就会对脑组织造成损害。天然水中含汞极少，一般不超过 $0.1 \mu\text{g/L}$ ，城市居民饮用水中汞浓度不得超过 0.001 mg/L ，工业废水中汞及其无机化合物最高允许排放浓度为 0.05 mg/L 。汞在自然界以无机汞和有机汞的形式存在，有机汞毒性远高于无机汞，主要为烷基和芳香基的汞类化合物，蓄积于水生生物中并通过食物链扩散，无机汞很容易被水生生物代谢为有机汞。汞的毒性作用主要表现为头晕、肢体疼痛、运动失调、视觉异常、肠炎、肾功能损伤、蛋白尿、尿毒症、肾衰竭及生殖发育障碍等症状。

6. 铁污染

铁 (Fe) 也是人体必需的微量元素之一。铁污染的主要来源是钢铁冶炼、有色金属采矿、煤和石油的燃烧、印染、纺织、塑料、造纸等工业的废水排放，包括酸性采矿废水和清洗钢铁表面铁锈的酸浸洗池排出的废水，其中铁含量很高，含铁废水排入天然水体后，由于酸性降低，便产生胶体 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。生成的胶体 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀有很强的吸附能力，在河流中能吸附多种其他污染物，而被水流带到流速减慢的地方，再缓慢沉降到缺氧的水体底部，由于微生物的作用， $\text{Fe}(\text{III})$ 又被还原为易溶的 $\text{Fe}(\text{II})$ ，其他污染物则随铁的溶解而重新进入水中，在食物链的生物放大作用下进入人体。成年人体内有 $4\sim 5 \text{ g Fe}$ ，每日摄取量 $10\sim 15 \text{ mg}$ 。铁是血红蛋白的重要部分，也是许多酶和免疫系统化合物的成分，

铁参与氧的运输、储存并直接参与能量的释放。水体中铁化合物的浓度为 $0.1\sim 0.3\text{ mg/L}$ 时,会影响水的色、嗅、味等感官性状,工业水体中所含的某些铁化合物的浓度达到 0.04 mg/L ,便会出现异味。生活饮用水的铁含量最高允许浓度为 0.3 mg/L ,地面水为 0.5 mg/L 。铁缺乏会引起贫血、儿童行为和智力障碍、免疫力低下;人体内储存过量的铁,可导致肝硬化、动脉硬化、肺癌、心脏病、糖尿病及肿瘤疾病等。

7. 钴污染

钴 (Co) 是人体必需的微量元素之一。钴污染的主要来源有天然的腐蚀、火山喷发、森林火灾等,也有钴矿开采冶炼、矿物燃烧、含钴合金加工、磷酸盐肥料等工业的排放。成年人体内含钴总量为 $1.1\sim 1.5\text{ mg}$,每日饮食中钴摄入量为 $5\sim 45\text{ }\mu\text{g}$ 。天然淡水中钴的平均浓度为 $0.2\text{ }\mu\text{g/L}$,开阔海洋中钴的平均浓度为 $0.3\text{ }\mu\text{g/L}$;饮用水中很少检测到钴,若存在,浓度则低至 $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{g/L}$;钴的毒性作用临界浓度为 0.5 mg/L 。钴主要是由消化道和呼吸道被人体吸收,经口摄取的钴元素在小肠部分被吸收,并与铁共同附着在血浆中的白蛋白上,储存于肝和肾及其他组织中。钴在天然水中常以水合氧化钴、碳酸钴的形式存在,或者沉淀在水底,或者被底质吸附,很少溶解于水中。在酸性溶液中以钴的水合络离子或其他络离子的形式存在,在碱性溶液中以 $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ 的形式存在,溶解度增大,钴与天然水中的配位体生成 +2 价的络离子。钴的毒性表现为胃肠功能紊乱、接触性皮炎、鼻咽炎、结膜炎、肺部纤维化、心肌炎和肿瘤癌变等症状。

8. 镍污染

镍 (Ni) 是人体必需的微量元素之一。镍污染的主要来源是镍矿开采冶炼、钢铁加工、电镀工业、粉末冶金、电镀、电池制造业、有色金属选矿、镍合金生产等工业。正常情况下,成人体内含镍约 10 mg ,血液中正常浓度为 $0.11\text{ }\mu\text{g/L}$,人体对镍的需要量每日 $0.3\sim 0.6\text{ mg}$ 。镍主要由呼吸道和消化道被人体吸收,膳食中的镍经肠道铁运转系统通过肠黏膜进入血液,再通过血清中的白蛋白运送和储存在全身各个器官中,镍与血清中的 L-组氨酸和 α -巨球蛋白相结合。天然水中的镍常以卤化物、硝酸盐及某些有机和无机络合物的形式溶解于水中,可溶性镍离子能与水结合形成水合离子。天然淡水中镍的浓度约为 $0.5\text{ }\mu\text{g/L}$,海水中的浓度为 $0.66\text{ }\mu\text{g/L}$ 。车间空气中羰基镍的最高允许浓度为 0.001 mg/m^3 ,地面水中镍的最高允许浓度为 0.5 mg/L ,镍对水稻产生毒性的临界浓度是 20 ppm ^①。镍的毒性表现为胸闷、视力模糊、呼吸困难、肺炎、肺水肿、肝损伤、过敏性皮炎、冠状动脉硬化、心肌缺血及肾衰竭等症状。

9. 铅污染

铅 (Pb) 不是人体的必需元素,属于有毒金属。铅污染主要来源于铅矿的开采冶炼、蓄电池加工、粉末冶金、玻璃制造业、石油和煤的燃烧、油漆、涂料、机械、化妆品、釉彩碗碟等工业和汽车尾气的排放。铅是通过皮肤、消化道、呼吸道进入人体内并积累在各

^① $1\text{ ppm} = 10^{-6}$

个器官中,铅对人体的毒害是积累性的,人体吸入的铅一部分沉积在肺里,其余部分则通过水的溶解作用进入血液,人体内血铅和尿铅的含量能反映出体内对铅的吸收情况,血铅含量超过 0.8 mg/L 和尿铅含量超过 0.05 mg/L 时,则体内铅吸收过量。人体内正常的铅含量应该在 0.1 mg/L,自来水中铅最大浓度为 0.05 mg/L。铅的主要毒性效应有失眠、腹痛、脑炎、高血压、癫痫、儿童智力障碍、致癌、致畸及染色体突变等症状。

重金属离子在水体中的浓度超出本底含量和水体的自净能力,导致水体物理、化学、生物等特性发生改变,造成重金属废水对人体健康和生态系统直接和潜在的危害,已经引起我国各地政府和公众的广泛关注。人们意识到,要想有效地减轻重金属对人体健康的危害,就必须避免或尽量降低有毒重金属进入食物链的机会,要严格控制重金属废水的排放,本着工业或生活废水处理的基本原则,采取适合有效的废水处理技术,努力将废水中的重金属分离出去,或将其转化为无害物质,使废水得到净化,达到排放或回用的标准,以确保食品及生活饮用水的安全以及生态环境的清洁。

0.2 重金属废水的处理方法研究及进展

目前,重金属污染已成为关系人类健康和生存的重大环境问题,人们对重金属废水的处理十分重视,并且正在积极地探索各种有效的治理途径和方法。重金属废水处理技术近些年发展迅速,处理方法多种多样,常采用的处理方法大致可以分为如下几类:一是化学处理法,这种方法是利用化学反应的原理,通过中和、氧化还原、混凝等作用,使废水中的重金属发生化学性质或物理形态的变化,以便从废水中分离回收或达到无害化的一种处理方法,如化学沉淀法、氧化还原法、电化学法等;二是物理化学处理法,是指利用物理和化学的综合作用,净化工业废水的一种方法,如吸附法、离子交换法、膜分离技术等;三是生物处理法,主要是利用微生物或植物的絮凝、吸收、富集等方法分解废水中的重金属及其有毒化合物,如生物吸附法、生物絮凝法、植物修复技术等。以下是对本研究所应用到的重金属处理方法和其他常见处理方法的简单介绍。

0.2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是利用不同的化学物质作为沉淀剂,与废水中需要去除的污染物发生化学反应,生成微溶或难溶于水的化合物,从而将污染物从废水中沉淀分离出去的处理方法。根据所用沉淀剂的不同可分为硫化物沉淀法、中和沉淀法、钡盐沉淀法和铁氧体沉淀法等。化学沉淀法处理重金属废水具有流程简单、工艺成熟、处理效果好、操作便利、处理成本低廉的特点,是目前应用最为广泛的一种大批量处理重金属废水的技术。但是缺点在于使用过程中需要添加化学药剂使污染物沉淀,这样便会造成二次污染,且沉淀下来的废渣也会污染环境,还需其他方法进行处理,且运行成本较高,导致化学沉淀法在实际的应用中受到一定的限制,对可持续发展也存在巨大的负面作用。

0.2.2 氧化还原法

氧化还原法的原理是向废水中投入强氧化剂或强还原剂,通过氧化还原反应,将溶于