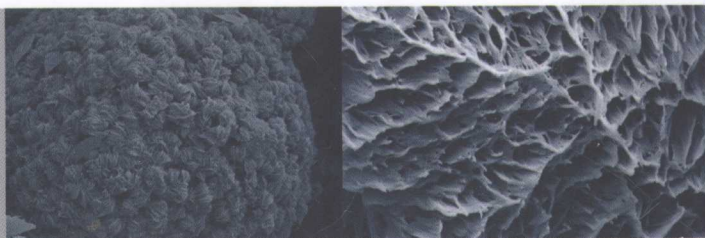




“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

新型水相吸附材料

于岩 编著



科学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

新型水相吸附材料

于 岩 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书结合作者多年来的研究成果,着重介绍新型水相吸附材料的设计、制备、测试、表征和应用等。全书共六章。第1章主要概述水相污染物的种类和特点,以及水相吸附材料的研究现状和发展;第2章从无机吸附材料、高分子吸附材料和纳米吸附材料等不同角度综述水相吸附材料的特点,以及影响水相吸附的因素、水相吸附材料的研究表征方法等;第3章至第5章为作者的科研成果,主要介绍两种新型吸附材料:结构自生长型吸附材料和新型酸碱双功能吸附材料的设计、制备、功能化和表征;第6章提出新型水相吸附材料的发展趋势,并展望应用前景。

本书可供从事与表面、界面科学有关的科研和工程技术人员参考,也可作为化学、化工、材料和环境科学等学科的研究生和高年级大学生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

新型水相吸附材料/于岩编著. —北京:科学出版社,2016

(材料科学技术著作丛书)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-03-049093-3

I. ①新… II. ①于 III. ①水相-吸附-材料-研究 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 142078 号

责任编辑:牛宇锋 罗 娟 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

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>

三河市骏志印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年6月第一版 开本:720×1000 1/16

2016年6月第一次印刷 印张:24 1/2

字数:473 000

定价:160.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾	问	师昌绪	严东生	李恒德	柯俊
		颜鸣皋	肖纪美		
名誉主编		师昌绪			
主	编	黄伯云			
编	委	(按姓氏笔画排序)			
		千勇	才鸿年	王占国	卢柯
		白春礼	朱道本	江东亮	李元元
		李光宪	张泽	陈立泉	欧阳世翕
		范守善	罗宏杰	周玉	周廉
		施尔畏	徐坚	高瑞平	屠海令
		韩雅芳	黎懋明	戴国强	魏炳波

序

随着我国经济的发展和人民生活水平的提高,由此带来的严峻的环境污染问题也日益受到人们的关注。在各种环境污染中,水体污染面最广,且最为严重和最难以治理。我国人均水资源拥有量仅为世界平均水平的四分之一。水资源短缺加上严重的污染,使得我们急需发展高效的水净化材料和技术。这对实现我国的社会经济可持续发展,保障人民群众身体健康具有重大现实和战略意义。

相对于大气污染,水污染来源渠道多,成分十分复杂。在众多环境治理技术中,吸附法是最为传统的废水处理方法,其主要基于材料的多孔结构、巨大的比表面积以及分布在材料表面的活性基团,通过物理静电作用,特别是通过化学配位与污染物离子作用实现对水的净化。吸附法具有吸附容量高、使用方便、稳定可靠、成本低、净化速度快、容易再生等优点,因此依然是目前的研发热点之一。

近年来,在许多科技工作者的努力下,新型、高效、环保、低成本的吸附剂不断被发现和报道,丰富和拓展了吸附材料的研究,使得特定废水中目标污染物的去除有了更多更好的选择。经过多年的不懈努力,于岩教授等在新型水相吸附材料的设计、制备、功能化、表征、吸附功效评价等方面进行了系统研究,取得了显著的理论和应用成果。该书内容主要包括水相污染物的特点、影响水相吸附的因素、水相吸附材料的研究表征方法、典型的水相吸附材料介绍等内容,特别介绍了两种新型吸附材料:结构自生长型体吸附材料和新型酸碱双功能吸附材料的设计、制备和表征。

该书工作是我国学者在新型水相吸附材料研究方面的自主创新成果,它的出版对于水相吸附材料的研究有很好的借鉴作用,可供从事与表面、界面科学有关的科研和工程技术人员参考,也可作为化学、化工、材料和环境科学等学科的研究生和高年级大学生的教学参考书。



2016年5月

前 言

水是人类社会赖以生存的资源,水资源直接关系到社会的可持续发展。如今,地球生态环境已被人类活动严重破坏,尤其是水污染的严重性尤为突出。我国被联合国列为水资源紧缺国家,又是世界上用水量最多的国家。我国水污染面广量大,已到了非治理不可的程度。

本书结合作者多年来的研究成果,系统介绍水相污染物的特点、影响水相吸附的因素、水相吸附材料的研究表征方法、典型的水相吸附材料以及新型水相吸附材料等内容,着重介绍新型水相吸附材料的设计、制备、测试、表征和应用等,能反映水相吸附材料的最新研究成果及其发展。

针对水相中污染离子的吸附去除,本书重点介绍结构自生长型体吸附材料和双功能吸附材料两种新型水相吸附材料。在结构自生长吸附材料方面,制备了一种具有三维立体网络结构的吸附材料,该吸附材料表面质点高度活化,在吸附的同时,吸附产物以原吸附载体为骨架和核心有序沉积,继续自动形成多级立体网孔状结构,不但不会封闭原吸附材料的活性表面,而且创造更多的活性中心吸附点,实现吸附材料边吸附、边生长的新模式。该吸附材料突破了传统吸附剂普遍存在的易饱和、效率低和难以回收的不足,实现了吸附机理上的突破,设计了吸附结构的新思路,对废水治理、保护环境具有重要科学意义和实际应用价值。本书还介绍新型酸碱双功能吸附材料的设计、制备和表征,基于正、负离子污染物在水中共存的通性,针对现有吸附材料功能基团单一,只能单向吸附去除废水中某一电性污染离子的现状,提出设计制备表面具有分立酸性和碱性中心的双功效分子筛基废水净化吸附材料的新思路和新方法,解决酸碱功能基团的自发失效等难题,对于完善和发展吸附理论并扩展吸附新技术,推动废水净化吸附材料的应用开发和研究具有重要理论和实际价值。以上两种吸附材料的设计均来自作者课题组的科研积累,均为原创,其他专著或书籍中未见报道!

本书的核心内容系福州大学于岩教授多年的研究成果。感谢作者的多名学生参与了编著工作,具体分工如下:王秀和游玮捷参与了第1章的编写工作,张晓斌和李冲参与了第2章的编写工作,张复伟进行了第3章的编写工作,第4章和第5章分别系陈霏云和巫秋萍硕士学位论文的主体工作,李冲和吴琼进行了第6章的编写工作,洪明珠同学参与了整体的校稿和核对工作。

受作者水平限制,本书难免存在疏漏与不足,敬请各位专家与读者批评指正。同时,对书中所参考的文献资料的中外作者致以崇高的敬意和衷心的感谢!

作 者

2016年5月1日

目 录

序

前言

第 1 章 水相吸附概论	1
1.1 水相污染物及特点	1
1.1.1 固体污染物及其去除	1
1.1.2 生物污染物及其去除	2
1.1.3 需氧有机污染物及其去除	2
1.1.4 富营养性污染物及其去除	3
1.1.5 感官污染物及其去除	5
1.1.6 酸、碱、盐类污染物及其去除	6
1.1.7 有毒污染物及其去除	7
1.1.8 油类污染物及其去除	10
1.1.9 热污染物及其去除	13
1.2 吸附法发展概论	13
1.2.1 吸附理论	13
1.2.2 吸附剂及其再生	20
1.2.3 吸附法在污水处理中的应用	24
1.3 影响水相吸附的因素	26
1.3.1 吸附的影响因素	28
1.3.2 吸附剂与吸附质的相互作用	32
1.4 水相吸附材料发展现状	37
1.4.1 水相吸附的简介	37
1.4.2 水相吸附材料的发展	38
1.4.3 水相吸附材料的应用	38
1.4.4 水相吸附材料的展望	43
1.5 水相吸附材料研究方法	47
1.5.1 水相吸附材料的组成结构表征	47
1.5.2 吸附材料的吸附机理及其研究方法	50
参考文献	52

第 2 章 典型的水相吸附材料	57
2.1 无机吸附材料	57
2.1.1 活性炭	57
2.1.2 沸石	62
2.1.3 硅胶	65
2.1.4 活性氧化铝	67
2.1.5 黏土矿物	69
2.1.6 其他无机吸附材料	74
2.2 高分子吸附材料	75
2.2.1 离子交换树脂吸附剂	77
2.2.2 螯合树脂吸附剂	86
2.2.3 天然高分子改性吸附剂	93
2.3 纳米吸附材料	103
2.3.1 碳纳米管	103
2.3.2 石墨烯	107
2.3.3 富勒烯	110
2.3.4 纳米金属氧化物	111
2.3.5 其他纳米吸附材料	114
2.4 水相吸附材料的设计和展望	115
参考文献	116
第 3 章 结构自生长吸附材料	121
3.1 引言	121
3.2 结构自生长吸附材料的设计和制备	121
3.2.1 硅微粉-牡蛎壳结构自生长吸附材料的设计和制备	121
3.2.2 铝质-牡蛎壳结构自生长吸附材料的设计和制备	128
3.2.3 免烧结构自生长吸附材料	132
3.3 结构自生长吸附材料的性能表征	133
3.3.1 结构自生长吸附材料结构、表面特性表征方法	134
3.3.2 牡蛎壳特性表征	135
3.3.3 硅微粉-牡蛎壳结构自生长吸附材料的表征	137
3.4 结构自生长吸附材料去除水相中重金属的特性和机理	138
3.4.1 重金属水污染的现状及其处理方法	138
3.4.2 硅微粉-牡蛎壳结构自生长吸附材料除铅实验结果分析	145
3.4.3 铝质-牡蛎壳结构自生长吸附材料结构、表面特性与废水除铜关系的研究	154
3.4.4 免烧结构自生长材料的研制	178

3.5 结构自生长吸附材料去除水相中磷的特性和机理	195
3.5.1 除磷背景与方法介绍	195
3.5.2 硅微粉-牡蛎壳结构自生长吸附材料去除水相中磷的特性和机理	201
3.5.3 铝质-牡蛎壳结构自生长吸附材料去除水相中磷的特性和机理	210
3.5.4 免烧结构自生长吸附材料	225
参考文献	235
第4章 MCM-41 介孔分子筛双功能吸附材料的研制	246
4.1 MCM-41 的合成与应用	248
4.1.1 MCM-41 的合成	248
4.1.2 MCM-41 合成机理	249
4.1.3 MCM-41 分子筛的应用	251
4.1.4 MCM-41 对水中污染物的吸附机理	253
4.1.5 功能化方法及应用	254
4.1.6 功能化 MCM-41 的合成	257
4.1.7 功能化 MCM-41 分子筛的应用	258
4.1.8 本章主要研究内容	263
4.1.9 研究的目的意义	263
4.2 实验方法	264
4.2.1 实验内容	264
4.2.2 实验路线	265
4.2.3 实验与设备	266
4.2.4 表征方法	267
4.2.5 吸附实验	269
4.2.6 数据分析方法	270
4.3 MCM-41 合成、表征及吸附性能研究	273
4.3.1 MCM-41 的制备	273
4.3.2 MCM-41 的表征	273
4.3.3 MCM-41 除铅及锰酸根影响因素探讨	277
4.4 单一功能化 MCM-41 的研制及吸附性能研究	281
4.4.1 单一功能化 MCM-41 的制备	282
4.4.2 Al-MCM-41 和 MCM-41-NN 的表征	283
4.4.3 Al-MCM-41 吸附 Pb^{2+} 效果	286
4.4.4 MCM-41-NN 吸附 MnO_4^- 的效果	288
4.5 双功能化 MCM-41 吸附材料的研制及吸附性能研究	291
4.5.1 双功能化 Al-MCM-41-NN 的制备	292

4.5.2	Al-MCM-41-NN 的表征	292
4.5.3	Al-MCM-41-NN 除 Pb^{2+} 和 MnO_4^- 影响因素探讨	297
	参考文献	302
第 5 章	SBA-15 双功能介孔吸附材料的研制	310
5.1	水污染现状、危害及治理方法	310
5.1.1	含离子废水来源及危害	310
5.1.2	含离子废水治理方法	310
5.1.3	介孔材料简介	313
5.1.4	介孔材料的分类	313
5.1.5	介孔材料的合成方法	314
5.1.6	介孔材料的合成机理	315
5.1.7	介孔材料的修饰及改性方法	316
5.1.8	功能化介孔材料在离子吸附方面的应用	318
5.2	SBA-15 双功能介孔吸附材料的制备与表征	321
5.2.1	实验药品和仪器	322
5.2.2	样品的制备	322
5.2.3	材料的表征与结果	325
5.2.4	小结	334
5.3	SBA-15 双功能介孔吸附材料的吸附研究	334
5.3.1	实验准备	334
5.3.2	Cu^{2+} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 共吸附影响因素探究	336
5.3.3	不同功能化吸附剂同时除 Cu^{2+} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的比较	338
5.3.4	吸附热力学研究	339
5.3.5	等温吸附研究	341
5.3.6	吸附动力学研究	345
5.3.7	吸附机理分析	350
5.3.8	吸附量与文献值的比较	352
5.3.9	小结	353
5.4	SBA-15 双功能介孔吸附材料再生性及稳定性研究	353
5.4.1	实验准备	354
5.4.2	实验内容	354
5.4.3	再生 AG-SBA-15 的表征分析	355
5.4.4	再生结果与讨论	358
5.5	小结	359
	参考文献	360

第 6 章 新型水相吸附材料及应用展望	368
6.1 新型水相吸附材料的优势	368
6.1.1 水污染应急吸附	368
6.1.2 空气中污染物的吸附	369
6.1.3 有机化合物的吸附	369
6.2 吸附新兴污染物	370
6.2.1 持久性有机污染物	370
6.2.2 药物和个人护肤品	370
6.2.3 内分泌干扰物	371
6.3 新型水相吸附材料的发展	372
6.3.1 高效廉价吸附材料	372
6.3.2 吸附-降解多功能复合材料	372
6.3.3 纳米吸附材料	373
参考文献	374

第 1 章 水相吸附概论

1.1 水相污染物及特点

在地球这个大环境中,所有使水体的水质、生物质、底质质量恶化的各种物质均可称为水相污染物或水污染物。根据对环境污染危害的情况不同,可将水污染物分为以下几个类别:固体污染物,生物污染物,需氧有机污染物,富营养性污染物,感官污染物,酸、碱、盐类污染物,有毒污染物,油类污染物,热污染物等^[1]。

1.1.1 固体污染物及其去除

固体污染物是指在水相中以固体形态存在的污染物,其存在形态包括悬浮状态、胶体状态和溶解状态三种。

呈悬浮状态的物质通常称为悬浮物,是指粒径大于 100nm 的杂质,这种杂质会造成水质显著混浊。其中颗粒较重的多数是泥沙类的无机物,以悬浮状态存在于水中,在静置时会自行沉降;颗粒较轻的多为动植物腐败而产生的有机物质,浮在水面上。悬浮物还包括浮游生物(如蓝藻类、硅藻类)微生物。在紊动的水流中,悬浮物能悬浮于水中,但悬浮是有条件和暂时的,一旦维持悬浮的条件(水的紊动)消失,它就从水中分离出来,相对密度大于 1 的沉入水底,小于 1 的浮于水面。通常把前者称为沉降性悬浮物,后者称为漂浮性悬浮物。沉降性悬浮物能在技术操作(一般不大于 2h)内用标准沉降管沉降分离的,称为可沉物(其颗粒粒径大体在 10 μ m);难于沉降分离的,称为难沉物。

悬浮物是废水的一项重要水质指标。悬浮物的主要危害是造成沟渠管道和抽水设备的堵塞、淤积和磨损;造成接纳水体的淤积和土壤空隙的堵塞;造成水生生物的呼吸困难;造成给水水源的浑浊;干扰废水处理和回收设备的工作。由于绝大多数废水中都含有数量不同的悬浮物,所以去除悬浮物就成为废水处理的一项基本任务。

所谓胶体状态的物质状态的物质是指粒径在 1~100nm 的杂质,胶体杂质多数是黏土无机胶体和高分子有机胶体^[2]。高分子有机胶体是相对分子质量很大的物质,一般是水中的植物残骸经过腐烂分解的产物,如腐殖酸、腐殖质等。黏土性无机胶体则是造成水质混浊的主要原因。胶体杂质具有两种特性:一种是由于单位容积中胶体的总面积很大,因而吸附大量离子而带有电性,使胶体之间产生电性斥力而不能互相黏结,颗粒始终稳定在微粒状态而不能自行下沉;另一种是光线照射到胶体上被散射而造成混浊现象。

呈溶解状态的物质,其粒径大约在 1nm 以下,主要以低分子或离子状态存在。这种杂质不会产生水的外表混浊现象。例如,食盐溶解于水,水仍然是透明的。水中的溶解性固体主要是盐类,亦包括其他溶解的污染物。含盐量高的废水,对农业和渔业生产有不良影响。

综上所述,水相中固体污染物质主要是指固体悬浮物。大量悬浮物排入水体中,造成外观恶化,混浊度升高,水的颜色改变。悬浮物在水体中沉积后,会淤塞河道,危害水体底栖生物的繁殖,影响渔业生产。灌溉时,悬浮物会阻塞土壤的孔隙,不利于作物生长。大量悬浮物的存在,还干扰废水处理和回收设备的工作。

在水质分析中,常用一定孔径的滤膜过滤的方法将固体微粒分为两部分:被滤膜截留的悬浮固体(SS)和透过滤膜的溶解性固体(DS)^[3],二者合称总固体(TS)。必须指出,这种分类仅仅是水处理技术的需要。这时,一部分胶体包括在悬浮物内,另一部分包括在溶解性固体内。在废水处理中,通常采用筛滤、沉淀等方法使悬浮物与废水分离而除去。

1.1.2 生物污染物及其去除

生物污染物是指废水中的致病微生物及其他有害的生物体,主要包括病毒、病菌、寄生虫卵等各种致病体。此外,废水中若生长有铁菌、硫菌、藻类、水草及贝壳类动物时,会堵塞管道、腐蚀金属及恶化水质,也属于生物污染物。

生活污水、制革废水、医院废水中都含有相当数量的有害微生物,如病原菌、炭疽菌、病毒及寄生性虫卵等。它们在水中会使有机物腐败、发臭,是引起水质恶化的罪魁祸首。对人和动植物也会引起病害,影响健康和正常的生命活动,严重时会造成死亡。特别是在当今地球生态环境恶变的条件下,也给有害微生物提供了适宜的生存环境,助长了有害微生物的蔓延,整个地球特别是水生态环境受有害微生物的控制,这是水域生态环境恶化的根源。其中,病原微生物的水污染危害历史最久,至今仍是危害人类健康和生命的重要水污染类型。洁净的天然水一般含细菌是很少的,病原微生物就更少,受病原微生物污染后的水体,微生物激增,其中许多是致病菌、病虫卵和病毒,它们往往与其他细菌和大肠杆菌共存,所以通常规定用细菌总数和菌指数为病原微生物污染的间接指标。

病原微生物的特点是:数量大,分布广,存活时间较长,繁殖速度很快,易产生抗药性,很难消灭。因此,此类污染物实际上可通过多种途径进入人体,并在体内生存,一旦条件适合,就会引起人体疾病。

1.1.3 需氧有机污染物及其去除

需氧污染物是指废水中能通过生物化学和化学作用而消耗水中溶解氧的物质。绝大多数的需氧污染物是有机物,无机物主要有 Fe 、 Fe^{2+} 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 CN^-

等,仅占很少量的部分,因而,在水污染控制中,一般情况下需氧物即指有机物^[4]。

天然水体不同来源的有机物质,种类繁多,组成复杂,要一一测定它们的含量极为困难,又因为需氧有机污染物的主要危害是消耗水中溶解氧,所以在实际工作中一般采用下列指标来表示水中需氧有机物的含量:生物化学需氧量,化学需氧量,总有机碳,总需氧量^[5]。

天然水中的有机物一般指天然的腐殖物质及水生生物的生命活动产物。生活废水、食品加工和造纸等工业废水中,含有大量的有机物,如碳水化合物、蛋白质、油脂、木质素、纤维素等^[6]。有机物的共同特点是这些物质直接进入水体后,通过微生物的生物化学作用而分解为简单的无机物质——二氧化碳和水,在分解过程中需要消耗水中的溶解氧,而在缺氧条件下污染物就发生腐败分解、恶化水质,因此常称这些有机物为需氧有机物。水体中需氧有机物越多,耗氧也越多,水质也越差,说明水体污染越严重。在一给定的水体中,大量有机物质能导致氧近似完全地消耗,很明显对于那些需氧的生物来说,要生存是不可能的,鱼类和浮游动物在这种环境下就会死亡。需氧有机物常出现在生活废水及部分工业废水中,如有机合成原料、有机酸碱、油脂类、高分子化合物、表面活性剂、生活废水等。它的来源多,排放量大,所以污染范围广。

利用需氧微生物(主要是需氧细菌)分解废水中的有机污染物,使废水无害化的处理方法,其机理是当废水同微生物接触后,水中的可溶性有机物透过细菌的细胞壁和细胞膜而被吸收进入菌体内;胶体和悬浮性有机物则被吸附在菌体表面,由细菌的外酶分解为溶解性的物质后,也进入菌体内^[7]。这些有机物在菌体内通过分解代谢过程被氧化降解,产生的能量供给细菌生命活动的需要;一部分氧化中间产物通过合成代谢成为新的细胞物质,使细菌得以生长繁殖。处理的最终产物是二氧化碳、水、氨、硫酸盐和磷酸盐等稳定的无机物。处理时,要供给微生物以充足的氧和各种必要的营养源,如碳、氮、磷以及钾、镁、钙、硫、钠等元素;同时应控制微生物的生存条件,如pH宜为6.5~9,水温宜为10~35℃等。主要方法有活性污泥法、生物膜法、氧化塘法等。活性污泥法是以污水中有机污染物作为培养基,在有氧的条件下培养各种微生物群体形成充满微生物的絮状物——活性污泥,通过凝聚、吸附、氧化、分解、沉淀等过程去除废水中的污染物^[8]。生物膜法是利用生物滤池等设备,使废水通过生物膜,在生物氧化作用下达到一定程度的净化。氧化塘法是利用水中自然存在的微生物和藻类去除废水中的有机物。

1.1.4 富营养性污染物及其去除

富营养性污染物是指可引起水体富营养化的物质,主要是指氮、磷等元素,其他尚有钾、硫等。此外,可生化降解的有机物、维生素类物质、热污染等也能触发或促进富营养化过程。

从农作物生长的角度看,植物营养物是宝贵的物质,但过多的营养物质进入天然水体,将使水质恶化,影响渔业的发展和危害人体健康。一般来说,水中氮和磷的浓度分别超过 0.2mg/L 和 0.02mg/L , 会促使藻类等绿色植物大量繁殖,在流动缓慢的水域聚集而形成大片的水华(在湖泊、水库)或赤潮(在海洋);而藻类的死亡和腐化又会引起水中溶解氧的大量减少,使水质恶化,鱼类等水生生物死亡;严重时,某些植物及其残骸的淤塞,会导致湖泊逐渐消亡。这就是水体的营养性污染(又称富营养化)。

水中营养物质主要来自化肥。施入农田的化肥只有一部分为农作物所吸收,其余绝大部分被农田排水和地表径流携带至河、湖和地下水中。①氮源:农田径流挟带的大量氨氮和硝酸盐氮进入水体后,改变了其中原有的氮平衡,促进某些适应新条件的藻类种属迅速增殖,覆盖了大面积水面。例如,我国南方水网地区一些湖汊河道中从农田流入的大量的氮促进了水花生、水葫芦、水浮莲、鸭草等浮水植物的大量繁殖,致使有些河段影响航运。在这些水生植物死亡后,细菌将其分解,从而使其所在水体中增加了有机物,导致其进一步耗氧,使大批鱼类死亡。最近,美国的有关研究部门发现,含有尿素、氨氮为主要氮形态的生活污水和人畜粪便,排入水体后会使正常的氮循环变成“短路循环”,即尿素和氨氮的大量排入,破坏了正常的氮、磷比例,并且导致在这一水域生存的浮游植物群落完全改变,原来正常的浮游植物群落是由硅藻、鞭毛虫和腰鞭虫组成的,而这些种群几乎完全被蓝藻、红藻和小的鞭毛虫类所取代。②磷源:水体中的过量磷主要来源于肥料、农业废弃物和城市污水。据有关资料说明,在过去的 15 年内地表水的磷酸盐含量增加了 25 倍,在美国进入水体的磷酸盐有 60% 来自城市污水。在城市污水中磷酸盐的主要来源是洗涤剂,它除了引起水体富营养化,还使许多水体产生大量泡沫。水体中过量的磷一方面来自外来的工业废水和生活污水;另一方面还有其内源作用,即水体中的底泥在还原状态下会释放磷酸盐,从而增加磷的含量,特别是在一些因硝酸盐引起的富营养化的湖泊中,城市污水的排入使之更加复杂,会使该系统迅速恶化,即使停止加入磷酸盐,问题也不会解决。这是因为多年来在底部沉积了大量的富含磷酸盐的沉淀物,它由于不溶性的铁盐保护层作用通常是不会参与混合的。但是,当底层水氧含量低而处于还原状态时(通常在夏季分层时出现),保护层消失,从而使磷酸盐释入水中。其次,营养物质还来自于人、畜、禽的粪便及含磷洗涤剂。此外,食品厂、印染厂、化肥厂、染料厂、洗毛厂、制革厂、炸药厂等排出的废水中均含有大量氮、磷等营养元素。

富营养化的防治是水污染处理中最为复杂和困难的问题。这是因为:污染源的复杂性,导致水质富营养化的氮、磷营养物质,既有天然源又有人为源,既有外源性又有内源性,这就给控制污染源带来了困难。营养物质去除的高难度,至今还没有任何单一的生物学、化学和物理措施能够彻底去除废水的氮、磷营养物质。通常

的二级生化处理方法只能去除 30%~50% 的氮、磷。控制外源性营养物质输入和减少内源性营养物质负荷至关重要。

化学方法是一类包括凝聚沉降和用化学药剂杀藻的方法,例如,有许多种阳离子可以使磷有效地从水溶液中沉淀出来,其中最有价值的是价格比较便宜的铁、铝和钙,它们都能与磷酸盐生成不溶性沉淀物而沉降下来。例如,美国华盛顿州西部的长湖是一个富营养水体,1980年10月用向湖中投加铝盐的办法来沉淀湖中的磷酸盐。在投加铝盐后的第四年夏天,湖水中的磷浓度由原来的 $65\mu\text{g/L}$ 降到 $30\mu\text{g/L}$,湖泊水质有较明显的改善。在化学法中,还有一种方法是用杀藻剂杀死藻类。这种方法适合于水华盈湖的水体。杀藻剂将藻杀死后,水藻腐烂分解仍旧会释放出磷,因此,应该将被杀死的藻类及时捞出,或者再投加适当的化学药品,将藻类腐烂分解释放出的磷酸盐沉降。

生物性措施是利用水生生物吸收利用氮、磷元素进行代谢活动以去除水体中氮、磷营养物质的方法。目前,有些国家开始试验用大型水生植物污水处理系统净化富营养化的水体。大型水生植物包括凤眼莲、芦苇、狭叶香蒲、加拿大海罗地、多穗尾藻、丽藻、破铜钱等许多种类,可根据不同的气候条件和污染物的性质进行适宜的选栽。水生植物净化水体的特点是以大型水生植物为主体,植物和根区微生物共生,产生协同效应,净化污水。经过植物直接吸收、微生物转化、物理吸附和沉降作用除去氮、磷和悬浮颗粒,同时对重金属分子也有降解效果。水生植物一般生长快,收割后经处理可作为燃料、饲料,或经发酵产生沼气。这是目前国内外治理湖泊水体富营养化的重要措施。

1.1.5 感官污染物及其去除

感官性污染物是指废水中能引起异色、浑浊、泡沫、恶臭等现象的物质,虽然感官性污染物对环境并没有严重危害,但是会引起人们感官上的极度不快。对于供游览和文体活动的水体,感官性污染物的危害则较大。水体感官性污染物主要由以下几种组成。

(1) 色泽变化。天然水是无色透明的。水体受污染后可使水色发生变化,从而影响感官感受。例如,印染废水污染往往使水色变红,炼油废水污染可使水呈黑褐色等,水色变化不仅影响感官感受,破坏风景,有时还很难处理^[9]。

(2) 浊度变化。水体中含有泥沙、有机质以及无机物质的悬浮物和胶体物,产生混浊现象,导致降低水的透明度,影响感官感受甚至影响水生生物的生活。

(3) 泡状物。许多污染物排入水中会产生泡沫,如洗涤剂。漂浮于水面的泡沫,不仅影响观感,还可在其孔隙中栖存细菌,造成生活用水污染。

(4) 臭味。水体发生臭味是一种常见的污染现象。水体发臭多属有机质在嫌气状态腐败发臭,属综合性恶臭,有明显的阴沟臭。恶臭的危害是使人憋气、恶心,