

磁性纳米材料及其在水处理领域中的应用

CIXINGNAMICAILIAOJIQIZAISHUICHULILINGYUZHONGDEYINGYONG

市政与环境工程系列研究生教材



赵志伟 方振东 刘 杰 著



哈尔滨工业大学出版社

市政与环境工程系列研究生教材

磁性纳米材料及其 在水处理领域中的应用

赵志伟 方振东 刘 杰 著

哈尔滨工业大学出版社

内容提要

本书汇集了作者团队在磁性纳米水处理功能材料研究领域所做的相关工作及最新成果,主要包括水处理纳米功能材料的设计、合成、表征及应用等方面的内容。全书共分7章,重点阐述了磁性纳米材料在水中重金属污染物的吸附去除、As(III)的氧化减毒与吸附去除、催化过硫酸根降解氯酚、非均相Fenton体系催化过氧化氢降解典型有机物以及水处理杀菌消毒等方面的应用研究。

本书可供高等院校、科研院所相关专业的教师、科研人员与研究生使用,也可供在给水处理、污水处理、环境科学与工程、化学工程、材料科学与工程等领域从事材料开发与应用研究的科技工作者、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

磁性纳米材料及其在水处理领域中的应用/赵志伟,方振东,刘杰著——哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2018.1

市政与环境工程系列研究生教材

ISBN 978-7-5603-6017-1

I. ①磁… II. ①赵… ②方… ③刘… III. ①纳米材料-磁性材料-应用-水处理-研究生-教材
IV. ①TB383 ②TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 102772 号

责任编辑 贾学斌

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨圣铂印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 10.25 字数 258 千字

版 次 2018 年 1 月第 1 版 2018 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-6017-1

定 价 28.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前言

当今社会经济飞速发展和社会生产力水平不断提高,由此带来的水污染问题日益严重,对人类的生存与健康构成了严重威胁。同时,由于居民生活品质的提高,对水质提出了更高的要求,相应的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对各项水质指标的规定更加严格。因此,开发高效的水处理技术与工艺对于缓解水资源危机、改善生存环境具有重要意义。

随着材料科学的迅猛发展,基于环境纳米材料的新型水处理技术与工艺应运而生。纳米材料独特的尺寸范围,使其具有量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应,进而赋予其传统材料不具备的诸多物理化学性能,如高化学活性、强吸附性、特殊催化性、特殊光学性能、特殊电磁性能等。纳米材料良好的功能特性使其能够在水处理领域发挥良好的污染物去除能力。

磁性纳米材料是纳米材料中的一个重要分支,在保持纳米材料良好的水处理效能的基础上,进一步赋予其高效的磁分离性能,使得粒径小、质量轻的纳米材料能够快速地从水中分离,避免其对环境造成二次危害,同时也减少了材料的浪费,使其在水处理领域具有很好的应用前景。

本书在分析水资源与水环境现状、环境纳米材料制备与应用的基础上,系统总结了作者研究团队在磁性纳米功能材料的设计、合成和其在水处理领域应用方面所开展的研究工作及研究成果。全书共7章:第1章分析了水资源与水环境面临的主要问题,介绍了水中典型污染物的特性与污染情况,进一步系统总结了当今主要的水处理方法与新型水处理技术,并分析了水处理技术存在的问题及其发展方向;第2章在介绍纳米材料、磁性纳米材料的概念与分类的基础上,重点介绍了纳米材料的制备方法、典型特性的表征技术;第3章介绍了磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 纳米核壳材料的制备、表征、对金属离子的吸附特性及其对水中重金属污染物去除机制等方面的研究工作与研究成果;第4章介绍了磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 纳米核壳材料独特的氧化-吸附复合功能特性,重点评价了利用该特性去除水中高毒 As(III) 的效能与机制;第5章构建了基于新型 Fe-Mn 复合磁性纳米材料的过硫酸根催化氧化体系,评价了利用该体系降解氯酚的效能,并揭示了硫酸根自由基的产生机制与氯酚的降解路径;第6章构建了基于 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 的过氧化氢催化氧化体系,评价了该体系对典型有机物的降解效能,并揭示了自由基生成机理与有机物氧化降解机制;第7章介绍了磁性纳米材料 $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$ 的设计、合成与表征的研究成果,并阐述了其在水处理杀菌消毒方面的应用潜能。

本书主要由重庆大学赵志伟、陆军勤务学院方振东、陆军勤务学院刘杰撰写完成。

本研究成果得以成书要感谢梁志杰、孙天一、何皎洁、沈彤、廉佩佩、蔺凯、杨卓辉、韩阳、贾学斌等在科学研究过程及书稿汇集过程中的大力支持,同时也要感谢同事在成果检验检测上的技术支持、家人朋友在生活上的照顾,更要感谢我的导师崔福义科研团队每一位成员。谢谢你们,正是因为有了你们,才使得我能够在这枯燥乏味的研究过程中坚定地走下去。

本书是作者团队在磁性纳米水处理功能材料研究领域研究工作的总结,部分内容有一定的交叉,难免有部分内容重复之嫌。另外,尽管本书涵盖了作者团队在该领域研究工作的各个方面,但由于作者水平及知识有限,难免存在疏漏及不妥之处,请广大读者见谅,并恳请提出宝贵意见。

作 者

2017 年 5 月

目 录

第 1 章 水环境和水处理技术	1
1.1 我国水环境现状	2
1.2 水环境中典型污染物	5
1.2.1 水中典型无机污染物	5
1.2.2 水中典型有机污染物	8
1.2.3 病原微生物污染	10
1.3 国内外水处理技术研究进展	11
1.3.1 传统的水处理技术	11
1.3.2 吸附技术	12
1.3.3 高级氧化技术	14
1.4 水处理技术存在的问题和发展方向	17
参考文献	19
第 2 章 磁性纳米材料技术	25
2.1 纳米材料简介	25
2.2 磁性纳米材料及其分类	25
2.2.1 磁性纳米材料简介	25
2.2.2 磁性纳米材料的分类	25
2.3 磁性纳米材料的制备	26
2.3.1 电子束光刻技术	26
2.3.2 气相沉积法	26
2.3.3 溶胶凝胶法	26
2.3.4 氧化法	27
2.3.5 化学共沉淀法	27
2.3.6 水热合成法	28
2.3.7 电化学法	28
2.3.8 超临界流体法	29
2.3.9 纳米反应器合成	29
2.4 磁性纳米材料特性表征	29
2.4.1 几何形状	29
2.4.2 结构	30
2.4.3 表面电荷	30

2.4.4	比表面积及孔径分析	31
2.4.5	表面热力学	31
2.4.6	磁性	32
2.4.7	胶体稳定性	32
	参考文献	34
第3章	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 纳米核壳材料制备及吸附去除重金属的效能研究	36
3.1	材料与方法	36
3.1.1	吸附剂的制备及表征方法	36
3.1.2	实验水质及重金属的测定方法	37
3.1.3	吸附实验方法	38
3.2	材料制备及表征	40
3.2.1	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 磁性纳米核壳材料的制备	40
3.2.2	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 吸附剂的表征	41
3.3	除铜效能及影响因素	46
3.3.1	铜离子单因素吸附实验	46
3.3.2	铜离子吸附效能分析	48
3.4	除铅效能及影响因素	56
3.4.1	铅离子单因素吸附实验	56
3.4.2	铅离子吸附效能分析	59
3.5	小结	64
	参考文献	66
第4章	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 纳米核壳材料氧化 / 吸附除砷的效能研究	68
4.1	材料与方法	68
4.1.1	实验材料与仪器	68
4.1.2	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 纳米核壳材料的制备及表征	69
4.1.3	铁锰摩尔比对三价砷吸附效能的影响	69
4.1.4	单因素吸附实验方法	70
4.1.5	吸附效能分析实验方法	71
4.2	氧化 / 吸附除砷效能的影响因素	71
4.2.1	铁锰摩尔比对三价砷吸附效能的影响	72
4.2.2	初始砷离子浓度对吸附效能的影响	76
4.2.3	吸附时间对吸附效能的影响	77
4.2.4	初始 pH 对吸附效能的影响	78
4.2.5	竞争离子对吸附效能的影响	79
4.3	除砷效能及机理分析	81
4.3.1	吸附等温线	81
4.3.2	吸附动力学	83

4.3.3 除砷机理分析	87
4.4 小结	88
参考文献	90
第5章 磁性纳米材料制备及催化过硫酸根降解氯酚的效能研究	92
5.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 催化过硫酸氢钾降解 4-氯酚的性能研究	92
5.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 催化过硫酸氢钾的影响因素研究	93
5.2.1 Fe/Mn 摩尔比	93
5.2.2 催化剂投量	94
5.2.3 氧化剂投量	95
5.2.4 pH 值	96
5.2.5 4-氯酚的初始浓度	96
5.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 的催化稳定性分析	97
5.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 活化过硫酸氢钾机理分析	98
5.5 各个催化体系之间的比较	101
5.6 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 核壳材料的扩展应用——除砷	101
5.6.1 最佳 Fe / Mn 摩尔比的确定	102
5.6.2 吸附动力学研究	103
5.6.3 影响因素研究	104
5.6.4 氧化/ 吸附机理分析	105
5.7 小结	105
参考文献	107
第6章 磁性纳米材料催化 H_2O_2 降解有机物的效能研究	109
6.1 材料与方法	109
6.1.1 实验设备	109
6.1.2 实验试剂	110
6.1.3 材料表征方法	110
6.1.4 实验方法	110
6.1.5 分析检测方法	111
6.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 磁性纳米复合材料的制备及表征	112
6.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 磁性纳米复合材料的制备	112
6.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 磁性纳米复合材料的形貌特征	112
6.2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 磁性纳米复合材料的物理化学性质表征	113
6.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 复合材料催化 H_2O_2 分解去除 4-氯酚的效能研究	115
6.3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 复合材料催化 H_2O_2 分解去除 4-氯酚的效能分析	115
6.3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 复合材料催化 H_2O_2 分解去除 4-氯酚的影响因素	116
6.3.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 复合材料催化性能的稳定性	118
6.3.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 复合材料催化 H_2O_2 分解的机理分析	118

6.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 复合材料催化 H_2O_2 降解对硝基苯酚的研究	120
6.4.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 复合材料催化 H_2O_2 分解去除对硝基苯酚的影响因素	120
6.4.2 催化剂的可回收性研究	123
6.4.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 复合材料非均相 Fenton 体系中的反应机理研究	125
6.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 复合材料催化 H_2O_2 降解罗丹明 B 的研究	134
6.5.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 复合材料催化 H_2O_2 分解去除罗丹明 B 的影响因素	134
6.5.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 与 Fe_3O_4 对罗丹明 B 降解效果对比研究	135
6.6 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 磁性纳米材料催化 H_2O_2 降解 4-氯酚的效能研究	136
6.6.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 核壳材料催化 H_2O_2 降解水中 4-氯酚的性能分析	136
6.6.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 核壳材料催化 H_2O_2 降解水中 4-氯酚的影响因素	137
6.6.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 核壳材料催化 H_2O_2 分解的催化稳定性	141
6.6.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 核壳材料催化 H_2O_2 分解的反应机理分析	141
6.7 小结	142
参考文献	144
第 7 章 磁性纳米杀菌材料的制备及杀菌效能研究	146
7.1 材料、仪器与方法	146
7.1.1 材料与仪器	146
7.1.2 实验方法	146
7.2 材料表征	147
7.2.1 晶型结构与磁响应特性分析	147
7.2.2 吸附剂的组成及化学价态分析	148
7.2.3 微观结构分析	149
7.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ 复合材料的杀菌效能评价	149
7.4 小结	151
参考文献	152

第 1 章 水环境和水处理技术

水是地球的重要组成部分,自然界中的水主要分布在海洋、河流、湖泊、冰川、土壤、地下水及动植物中,水体面积约占地球表面积的 71%,它在太阳辐射和地心引力的影响下,不断流动变化——冰川融化的水汇入江河湖泊,江河湖泊中的水由于蒸发形成云,在适当条件下又变成雨雪回到陆地上,如此周而复始,形成水的自然循环(图 1.1)。

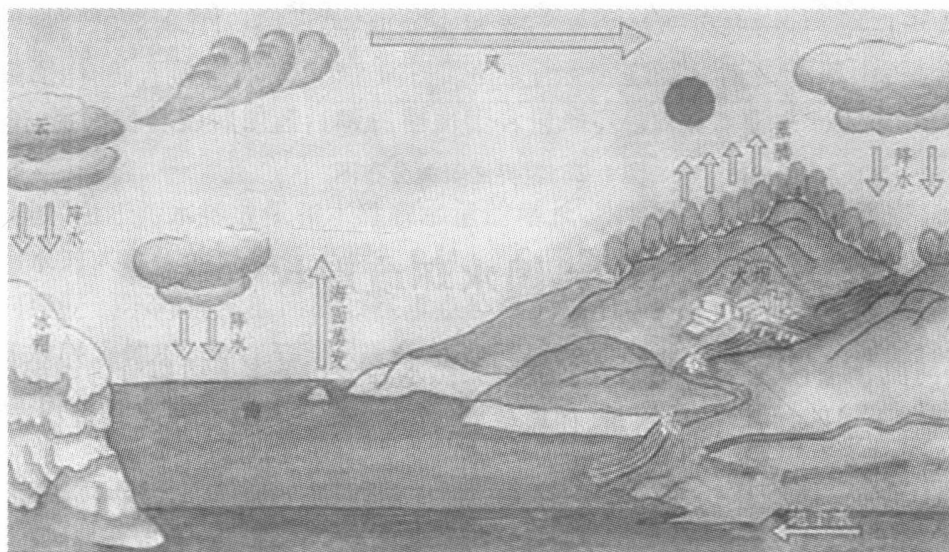


图 1.1 自然界中的水循环

水是自然界中分布最广的资源之一,但是,自然界的水绝大部分是含盐水,除海水之外,还包括内陆地表咸水湖和地下咸水,这些约占地球水资源的 98%;而在仅有 $3 \times 10^7 \text{ km}^3$ 的淡水中,难以开发利用的冰川、积雪约占 76%,地下水占 23%,可供人们取用的淡水仅占 0.33%。淡水储量分布见表 1.1。

表 1.1 淡水储量分布

分布	比率/%	分布	比率/%
冰川和冰山	76.454	土壤中水分	0.18
地下水	23	大气中的水分	0.036
湖泊	0.33		

由此可见,虽然水在自然界中分布最广,但分布不平衡,世界上约有 65% 的水资源分布在不到 10 个国家里,绝大部分国家都处于水资源匮乏状态,这其中有 80 多个国家处于严重缺水状态,图 1.2 为世界水资源分布图。

由图 1.2 可看出,世界上缺水地区主要集中在亚洲和非洲,虽然我国是水资源相对较丰富的国家,但由于人口众多,人均占有水资源仅为 $2\,340 \text{ m}^3$ 。长期以来,我国社会经济发展一直受缺水困扰,水资源成为国民经济发展的“瓶颈”,我国未来水资源情况不容乐观。

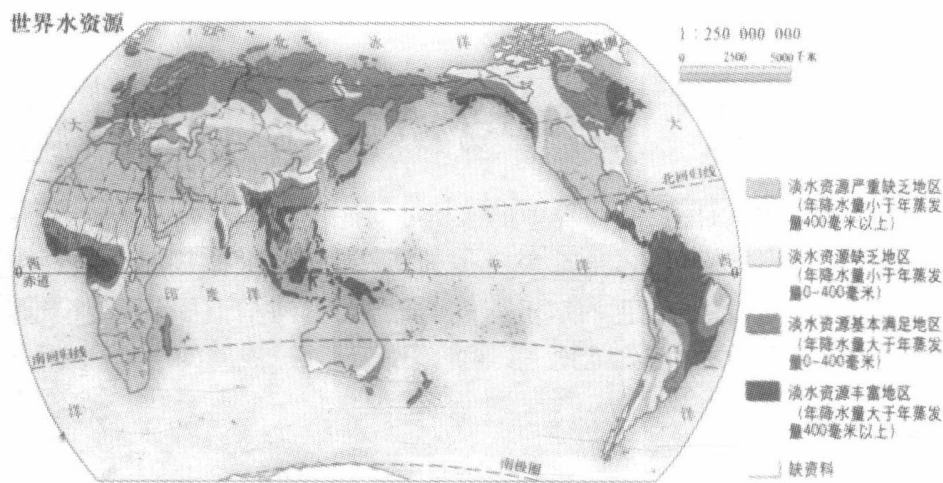


图 1.2 世界水资源分布图

1.1 我国水环境现状

我国河流、湖泊众多,按水量情况,我国天然水的分布基本上可以分为潮湿区、湿润区、过渡区和干旱区,它们的降水量、径流量、含沙量、浑浊度、含盐量及物理化学指标见表 1.2。

表 1.2 我国各地区的水质情况

分区	潮湿区	湿润区	过渡区	干旱区
水质特征				
年降水量/mm	>1 600	800 ~ 1 600	400 ~ 800	<400
年径流量/10 ⁸ m ³	>1 000	100 ~ 1 000	25 ~ 100	<25
平均含沙量/(kg · m ⁻³)	0.1 ~ 0.3	0.2 ~ 5	1 ~ 30	—
浑浊度/(mg · L ⁻¹)	10 ~ 300	100 ~ 2 000	500 ~ 20 000	—
含盐量/(mg · L ⁻¹)	<100	100 ~ 300	200 ~ 500	>500
总硬度/(mmol · L ⁻¹)	<0.5	0.5 ~ 1.5	1.5 ~ 3.0	>3.0
pH 值	6.0 ~ 7.0	6.5 ~ 7.5	7.0 ~ 8.0	7.5 ~ 8.0 以上
地区范围	东南沿海	长江流域、西南地区 黑龙江、松花江	黄河流域、河北 地区、辽河地区	内蒙古地区、 西北地区

我国的淡水资源总量为 28 000 亿 m³,占全球水资源的 6%,仅次于巴西、俄罗斯和加拿大,名列世界第四位,同时中国又是世界上用水量最多的国家。但是由于我国人口众多,我国人均用水量仅为世界水平的 1/4,是全球人均水资源最贫乏的国家之一。扣除难以利用的洪水径流和散布在偏远地区的地下水资源,中国实际可利用的淡水资源量则更少,仅为 11 000 亿 m³左右,人均可利用水资源量约为 900 m³,并且其分布极不均衡。在 20 世纪末,全国 600 多座城市中,已有 400 多个城市存在供水不足问题,其中比较严重的缺水城市达 110 个,全国城市缺水总量为 60 亿 m³。

随着我国经济高速增长,城市化水平不断提高,水污染问题却日益严重。2014年4月10日,兰州石化管道泄漏导致兰州发生严重的自来水苯含量超标事件。4月10日苯含量为170 mg/L,4月11日检测值为200 mg/L,均远超出国家的限值10 mg/L。2014年4月25日汉江武汉段水质出现氨氮超标,武汉市260 km²面积区域停止供水,30多万居民、数百家食品加工企业用水受到影响。2014年6月在湖南衡东县大浦镇,一家生产电锌和其他化工原料的企业常年排放废气、废水和废渣,从而导致300多名儿童血铅超标。2014年8月13日,重庆巫山县千丈岩水库280万 m³水体受到严重污染,原因是硫精矿洗矿场直排废水。据报道,该事件中被污染水体具有有机物毒性,悬浮物高达260 mg/L,COD、铁分别超标0.25倍和30.3倍,导致周边4乡镇5万余名群众饮水困难。2014年11月15日,湘江流域重金属含量严重超标:郴州三十六湾矿区甘溪河底泥中,砷含量超标715.73倍;郴州三十六湾矿区甘溪村稻田中,镉含量超标206.67倍;岳阳桃林铅锌矿区汀畈村稻田铅含量最高值达1527.8 mg/kg,超标5.093倍。

在我国,由于污水排放量和水源取水量的增长,水质下降很多。近年来,每年未经处理的污水进入水体的排放量大约有1亿t。全国重点监测的七大水系中,有一半以上的监测河段受到不同程度的污染。在重点监测的湖泊中,有一半处于严重污染的状态。在全国的地表水体中,有1/3已不适合鱼类生存,1/4不适合用于农业灌溉,40%的水源地受到污染,导致不能使用。

2008年,全国废水排放总量达到了572.0亿t,化学需氧量排放1320.7万t,氨氮排放量为127.0万t。全国重点监测的7大水系总体水质为中度污染,200条河流的409个断面中,I-III类水质的断面占55.0%,IV-V类水质的占24.2%,劣V类的占20.8%。其中,珠江、长江水质总体良好,松花江为轻度污染,黄河、淮河、辽河中度污染,海河为重度污染。浙闽区河流总体为轻度污染,西南诸河水质总体良好,西北诸河水质总体为优。在28个监测湖泊中,4个为II类水体,2个为III类水体,6个为IV类水体,5个为V类,11个为劣V类,V类和劣V类水体占到了57.2%。

2010年,我国的废水排放总量为617.3亿t,化学需氧量排放1238.1万t,氨氮排放量为120.3万t。全国重点监测的7大水系总体水质为中度污染,200条河流的409个断面中,I-III类水质的断面占59.9%,IV-V类水质的占23.7%,劣V类的占16.4%。其中,珠江、长江水质总体良好,淮河、松花江为轻度污染,黄河、辽河中度污染,海河为重度污染。浙闽区河流总体为轻度污染,西南诸河水质总体良好,西北诸河水质总体为优。在28个监测湖泊中,1个为II类水体,5个为III类水体,4个为IV类水体,6个为V类,10个为劣V类,V类和劣V类水体占到了57.1%。

2012年,我国的废水排放总量为684.6亿t,化学需氧量排放为2423.7万t,氨氮排放量为253.6万t。全国重点监测的10大水系中,I-III类水质的断面占68.9%,IV-V类水质的占20.9%,劣V类的占10.2%。其中,珠江、长江水质总体良好,黄河、淮河、松花江、辽河为轻度污染,海河为中度污染。浙闽区河流总体良好,西南诸河、西北诸河水质总体为优。在62个监测湖泊中,5个为I类水体,13个为II类水体,20个为III类水体,16个为IV类水体,1个为V类,7个为劣V类,V类和劣V类水体占到了

12.9%。

造成水体污染的来源主要是工业废水、城市生活污水、农林大规模喷洒农药等。2014 年中国环境状况公报公布的淡水环境状况显示,全国地表水污染依然较重,全国 423 条主要河流、62 座重点湖泊(水库)的 968 个国控地表水监测断面(点位)开展了水质监测,Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、劣Ⅴ类水质断面分别占 3.4%、30.4%、29.3%、20.9%、6.8%、9.2% (见图 1.3),主要污染指标为化学需氧量、总磷和五日生化需氧量。329 个地级及以上城市开展了集中式饮用水水源地水质监测,取水总量为 332.55 亿 t,达标水量为 319.89 亿 t,占 96.2%。在 4 896 个地下水监测点位中,水质优良级的监测点比例为 10.8%,良好级的监测点比例为 25.9%,较好级的监测点比例为 1.8%,较差级的监测点比例为 45.4%,极差级的监测点比例为 16.1%。春季、夏季和秋季,全海域劣于第四类海水水质标准的海域面积分别为 52 280 km²、41 140 km²和 57 360 km²,主要分布在辽东湾、渤海湾、莱州湾、长江口、杭州湾、浙江沿岸、珠江口等近岸海域。全国近岸海域 301 个国控监测点中,一、二、三、四及劣四类海水分别占 28.6%、38.2%、7.0%、7.6%、18.6% (见图 1.4),主要污染物为无机氮和活性磷酸盐。

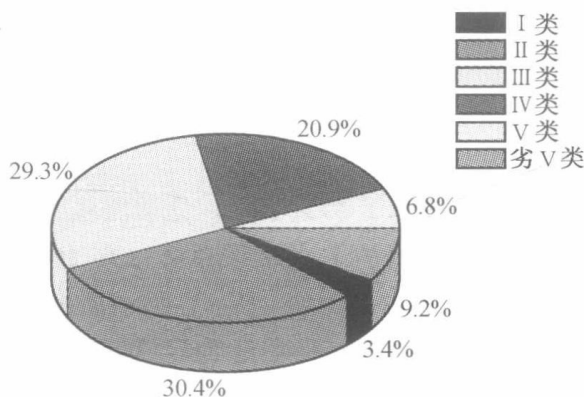


图 1.3 2014 年地表水水质类比图

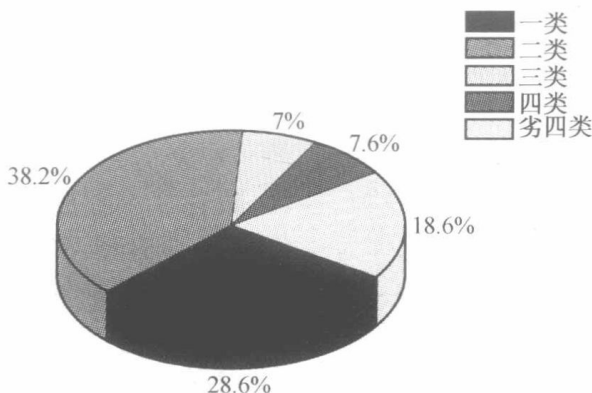


图 1.4 2014 年海水水质类比图

随着工业化的发展,水环境的污染已经是当今世界范围内普遍存在的问题。多年来,我国水资源质量不断下降,水环境持续恶化,由于污染所导致的缺水和事故不断发生,不仅使工厂停产、农业减产甚至绝收,而且造成了不良的社会影响和较大的经济损失,严重威胁了社会的可持续发展,威胁了人类的生存。

1.2 水环境中典型污染物

受污染的水体,其中所含的物质种类、数量、结构均会与天然水质有所不同,造成水体污染的原因是多方面的,其来源主要是生活用水、农业退水、工业污水及自然过程产生的污水。

生活污水主要来源于城市日常生活用水。生活污水主要来源是洗涤用水,这类污水中污染物含量相对较少,不足1%,多为磷酸盐、硫酸盐、金属碳酸盐等无机物和蛋白质、纤维、糖类、尿素等有机物;另外,尚有少量生活用水中还含有铅、汞、铬等微量金属;此外,还有像医院这类特殊场所所排放的生活污水还含有大量的病原体及有毒物质。

生活污水的特点是N、S、P等元素的含量高,在厌氧菌存在的条件下易产生恶臭物质,如硫化氢、粪臭素等。

农业退水包括农村污水和灌溉排水,是水体有机污染的主要渠道,主要是通过施肥、喷洒农药、畜圈排污等方式将污染物排放到环境中。这类废水主要含氮、磷、钾等化肥、农药、粪尿等有机物及人畜肠道病原体等,农业退水的特点是量少分散,污染面大,难降解,富营养化作用强,危害大且时间长。

工业废水主要包括轻工业废水和重工业废水。在工业生产过程中会产生大量的固体废弃物,这类物质含有易溶于水的无机物和有机物,如多氯联苯等。这类的污染物通常含有剧毒,不易降解,容易在生物体内累积,并且致癌。

按污染物性质,可将水体污染物分为有机污染物、无机污染物和微生物三大类(表1.3)。

表 1.3 水中污染物分类

类别	例
有机物	油、染料、合成洗涤剂、氯代烃、酚、羧酸、糖类
无机物	酸、碱、氯、重金属、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、氰化物、硫化物、放射性物质
微生物	细菌、原生动物、真菌、藻类、病毒

1.2.1 水中典型无机污染物

水中无机污染物主要来源于采矿、冶炼、机械制造、建筑材料、化工等工业生产,这类污染物中含有大量酸、碱和盐类,该污染物排放到环境中会引起水体污染,其中所含的重金属如铅、镉、汞、铜还会在淤泥中积累,通过食物链危害人体与生物。根据无机污染物的性质,该类污染物主要包括无机无毒污染物和无机有毒污染物两种。

1.2.1.1 无机无毒污染物

水体中无机无毒污染物主要是酸、碱、盐三种污染物。污染水体中的酸主要来自酸雨、矿山排水和各类工厂,特别是化工厂产生的废水。而水体中的碱主要来自造纸、化学纤维、制革等工业废水中。酸、碱污染物通常以水溶液的形态存在于环境中,当酸性废水与碱性废水相遇会发生化学反应生成盐。他们溶于水后会通过解离或进一步水解的方式生成阳离子或阴离子,这些离子又会更进一步的发生化合、氧化还原、沉淀等反

应。

(1) 酸雨

提及水体酸污染,涉及的酸雨是近年来全世界关注的重点问题。1872年,美国化学家史密斯在《空气和降雨:化学气候学的开端》一书中最早提及了酸雨这个名词,但并未引起人们的注意,直到20世纪60年代,瑞典土壤学家发现,随着降水的酸度越来越高,地表水、地下水及土壤的酸性也越来越高;硫化物、氮化物随着大气及降雨可迁移100~2 000 km,可以说,在某些程度上酸雨是导致欧洲大面积污染的元凶之一。全世界每年排放的硫化物和氮化物高达 10^{10} kg,这两类物质的来源除了火山喷发等自然现象,还来自燃煤、燃油等燃料的燃烧。据统计,全球范围内60%的酸雨起因于二氧化硫。酸雨形成的过程如式(1.1)和式(1.2)所示,即



在热带或亚热带, SO_2 经过波长为290~400 nm光照射,发生光化学反应,也会形成 SO_3 , SO_3 遇水后会生成 H_2SO_4 。当大气中含有充足氧气,在有一定水分、微粒和某种金属元素存在的条件下, SO_2 经金属触媒作用,可发生氧化作用,生成 SO_3 ,进而遇水形成 H_2SO_4 。

多年来,国际上一直将 $\text{pH}=5.6$ 作为判断酸雨的界限,《2014年中国环境状况公报》显示,我国酸雨分布区域广泛,成因复杂,酸雨主要分布在长江以南、青藏高原以东及四川盆地,酸雨区面积已达全国国土面积的10%。

(2) 水体硬度

天然水体的硬度主要取决于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的含量。近年来,随着城市的发展,某些城市污染日趋严重,不少城市或城区的水体硬度迅速上升,使部分城市供水质量下降,工业水源水质受到影响。水体硬度升高主要原因有两种:

①城市生活污水、垃圾及土壤有机物在生物降解过程中产生 CO_2 , CO_2 进入水体中,打破了水体内 CO_2 平衡压力,促使 CaCO_3 溶解,导致水体中 Ca^{2+} 离子浓度升高。据调查,北京1 kg垃圾可分解出140 mg CO_2 ,比大气降水中 CO_2 的浓度还高70倍,平衡压力越高,水的硬度越大。

②盐污染产生的阳离子交换作用导致地下水永久硬度持续增长。当含有钠盐和钾盐的水体进入土壤中,浸入含有钙盐和钠盐的土壤胶体时,土壤胶体中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会被水体中的 Na^+ 和 K^+ 置换出来,由此,水体中浓度 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度升高,水体硬度增大。当水体中 Na^+ 含量增加1 mol时,土壤渗出水的永久硬度可增加36 mg/L,当污水中 Na^+ 含量大于7 mol/L或当盐量接近1 000 mg/L时,置换作用明显。

酸、碱、盐污染物的出现会使水体的pH值发生变化,由此破坏水体的自然缓冲作用,妨碍水体中的微生物生长,破坏水体的自净作用。长期受到酸、碱、盐污染的水体,水环境的生态系统也会受到不利的影响,水体的硬度升高,水质发生变化,这类的水体不但会腐蚀金属船体,还会导致水体周围的土壤酸化或盐渍化,进而影响土壤的生态系统。

1.2.1.2 无机有毒污染物

无机有毒物是水污染中特别重要的一类,像氰化物等重金属,砷、硒、氟等非金属,以及放射性物质,其共同点都是对人类及生态系统产生直接的损害或长期积累性损害。

(1) 氰化物

氰化物主要来自工业废水中,如电镀废水、煤气废水、炼焦炼油废水、有色金属冶炼厂废水等。据调查,我国各地电镀车间废水中含氰的浓度一般为 20 ~ 70 mg/L。氰化物是毒性很强的物质,其毒性来源于 HCN,可对细胞中氧化酶造成损害,中毒后呼吸困难,全身细胞缺氧,因而窒息死亡。

氰化物以各种形式存在于水中。重金属氰化物虽不溶于水,但 CN^- 可以和许多重金属离子形成络合物而溶于水中,增高了水中重金属的浓度。依据与 $-\text{CN}$ 结合的化学键和性质的不同,可分为无机氰化物、有机氰化物和氰化物衍生物。无机氰化物依其组成及性质又可分为简单氰化物和络合氰化物。简单氰化物包括氢氰酸(氰化氢)及其碱金属、碱土金属、铵的盐类等,其毒性大、反应快。络合氰化物包括锌氰络合物、镉氰络合物、铁氰络合物、镍氰络合物、钴氰络合物等,其毒性虽比简单氰化物小,但由于在水体中受 pH 值、水温、日光照射等影响,易分解成为简单氰化物,故潜在毒性较大。在焦化废水中氰化物的浓度通常为 10 ~ 110 mg/L,氰化物中除少数稳定的复盐外,多有剧毒,特别是当其处于酸性环境时,将变成剧毒的氢氰酸。氰化物会与人体中高铁细胞色素酶结合,生成氰化高铁细胞色素氧化酶而失去氧的传递功能,在体内引起组织缺氧而窒息。氰化物对人的致死量因人而异,大约在 0.5 ~ 3.5 mg/kg,对其他小动物(如禽鸟等)、水生生物的致死威胁更大,严重威胁人、动物、水生生物的生命安全,破坏生态平衡。

(2) 重金属污染物

重金属在人类生活中应用很广,重金属废水主要来源于矿山、金属冶炼、金属表面处理、陶瓷、纸浆、电镀、油漆、医药、颜料、电池制造等工业。据估算,全球每年排放到环境中的有毒重金属达数百万吨,其中汞的排放量为 1.2 万 t,镉的排放量为 3.9 万 t,砷的排放量为 12.5 万 t,铜的排放量为 14.7 万 t,铅的排放量为 34.6 万 t,镍的排放量为 38.1 万 t,并且呈逐年上升的趋势。

重金属几乎不能被生物降解。当重金属废水排放到水体后,一小部分重金属被水生生物和鱼类吸收,大部分的重金属会被水中的胶体和微粒物质吸附,然后经聚集、沉降在水体底部沉积。重金属在水中的浓度随着水温、pH 值等不同而发生变化,冬季水温较低,重金属盐类在水中的溶解度较小,水体底部的沉积量大,故其在水中浓度低;夏季水温升高,重金属盐类在水中的溶解度较大,故其在水中浓度高。重金属主要是通过食物进入人体,不易排泄,能在人体的一定部位积累,使人慢性中毒且极难治疗。下面是几种常见重金属的危害。

①汞:含汞废水主要来源于电池、造纸和纸浆、氯碱生产、炼油和油漆制造等行业。汞是对活细胞毒性最高的重金属,并且没有有益生物的功能。汞可以在生物体内蓄积,损害中枢神经和内分泌系统,长时间汞中毒可导致脑损伤,在极端的情况下可导致死亡。世界卫生组织(WHO)建议,人体每周对汞的吸收量最大不超过 0.3 mg,并规定,

饮用水中汞的最大允许浓度为 0.001 mg/L。

②镉:含镉废水通常来自工业废水,如电镀、冶金、颜料、塑料制造、矿山、精炼等行业。镉对人体的健康会产生不利影响,包括肺机能不全、肾功能障碍、癌症、病变和高血压等。WHO 规定,饮用水中镉的最大允许浓度为 0.003 mg/L。

③铅:含铅废水主要来源于金属电镀、金属表面处理、电池制造以及电子工业。铅可通过食物链和直接摄入的方式进入人体,并能破坏人体所有的组织,尤其是对肾脏和免疫系统的损伤较大。若铅摄入量较高会导致眩晕、失眠、偏头痛、烦躁,甚至惊厥、抽搐和昏迷。WHO 规定,饮用水中铅的最大允许浓度为 0.01 mg/L。

④砷:砷污染主要来源于化石燃料的燃烧、火山爆发、黄金开采、人为砷化合物浸出、金属矿石的冶炼、干燥剂、木材防腐剂、农业杀虫剂和其他人类活动。砷被归类为第一类致癌物质,长期接触砷会导致慢性健康问题,如手脚色素沉着和角化、膀胱癌、肺癌、皮肤癌、肾癌、肝癌及前列腺癌。WHO 规定,饮用水中砷的最大允许浓度为 0.01 mg/L。

⑤铬:主要来源于矿山、冶金、电镀、制革、电池制造等行业,并以含铬废水的形式排入到水体中。水体中的铬主要以三价铬(Cr^{3+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$)和六价铬(HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)形式存在。其中六价铬的毒性是三价铬的 500 倍,并且很容易被人体,尤其是肾、胃和肝脏等器官吸收并积累。WHO 规定,饮用水中六价铬的最大允许浓度为 0.05 mg/L。

⑥镍:主要来源和铬相同,其水溶液对人类、动植物均有较高的毒性。镍往往积累在人体的组织中,引起全身损伤和各种疾病。高浓度的镍会引发肺癌、鼻癌和骨癌等癌症。WHO 规定,饮用水中镍的最大允许浓度为 0.1 mg/L。

1.2.2 水中典型有机污染物

地球上的有机物达到几百万种,多数是由于生物体活动过程产生的。但自 20 世纪以来,人们致力于开发合成生产有机产品,在这些产品生产使用过程中,又会产生很多中间产物,这些产物进入水环境中,以各种形式降解转化成别的有机物,并产生各种环境效应。

1.2.2.1 农业退水

农业退水包括农村污水和灌溉排水,是水体有机污染的主要渠道,如施肥、喷洒农药、牲畜排污等,这类有机污染物通过曲折渠道进入水体中,通过富集、降解转化等过程,浓度增高或生成多种有害的衍生物及中间产物。农业退水的特点是量少分散,污染面大,难降解,富营养化作用强,危害大且时间长。

水中常见的农药主要为有机氯、有机磷农药和氨基甲酸酯类农药。这些农药会通过喷施、地表径流以及农药工厂排放废水等方式进入水体中。有些农药如有机氯农药难以被化学降解和生物降解,在环境中滞留时间很长,又由于具有较低的水溶性和高的辛醇-水分配系数,很大一部分被分配到沉积物有机质和生物脂肪中,比如有机氯农药 DDT(滴滴涕),由于它的持久性和通过食物链的累积性,已被许多国家禁用。卞占强等对河南省农村饮用水中农药污染现状进行调查发现,在采集的 62 份水样中,分别检