

Study on the Harm and the Treatment Process of Leaded Wastewater

Peng Li

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing
Email: Lipeng0915@126.com

Received: Dec. 5th, 2017; accepted: Dec. 24th, 2017; published: Jan. 2nd, 2018

Abstract

The discharge of leaded wastewater will cause great harm to the environment and human health. This paper introduces the pollution situation of China's leaded wastewater. The advantages and disadvantages of existing leaded wastewater treatment methods are listed and analyzed, moreover, the advantages of nano-NiO-loaded polymer of leaded wastewater are put forward. We hope to play a role in the existing process and the corresponding engineering applications.

Keywords

Lead, Wastewater, Nano-NiO-Loaded Polymer

含铅废水的危害及其处理工艺的研究

李 鹏

北京科技大学, 冶金与生态工程学院, 北京
Email: Lipeng0915@126.com

收稿日期: 2017年12月5日; 录用日期: 2017年12月24日; 发布日期: 2018年1月2日

摘 要

含铅的废水的不达标排放, 会对环境以及人类身体造成巨大的危害。本文介绍了我国含铅的污染情况, 列举并分析了现有的含铅废水处理方法的优劣, 同时提出了纳米无机材料负载离子交换树脂处理电镀废水的种种优势, 希望对现有的工艺以及相应的工程应用起到作用。

关键词

铅, 废水, NiO负载离子交换树脂

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

2011年国务院发布了国家环境保护“十二五”规划,其中提到了要改善水环境质量、加强土壤保护、遏制重金属污染事件高发态势等众多与重金属污染有关的条款。近几十年来,由来自铅矿的开采、含铅金属冶炼、橡胶生产、含铅油漆颜料的生产和使用、蓄电池厂的熔铅和制粉、印刷业的铅版、铅字的浇铸、电缆及铅管的制造、铅质玻璃的配料以及焊锡等工业排放的废水、废渣,汽车尾气排出的铅,随降水进入到地面水中,均造成了铅的污染,成为环境治理中越来越突出的问题。铅元素作为一种重金属,通过消化道进入人体后,即积蓄于骨髓、肝、肾、脾、大脑等处,形成所谓的“贮存库”,以后慢慢从中放出,通过血液扩散到全身并进入骨骼,引起严重的累积性中毒。正是由于铅的毒性和特点,所以对铅在环境中的标准值要求很高,特别是西方发达国家对铅的使用有着严格的限制。我国是世界上最大的铅生产国和消费国,但我国铅生产企业普遍存在生产技术落后,设备现代化程度低,资源浪费和环境污染严重等现状。国家相关部门也已注意到了其严重性,并采取了一些相应的措施,但收效并不显著。

目前废水处理方法虽然多种多样,但各有缺点。吸附法以其选择性高、吸附容量大、操作简便、环境友好等优点而备受关注。现有的传统吸附剂因其原料来源有限、成本较高、二次污染、吸附容量较低等缺点,不能得到广泛的推广与应用。然而将纳米无机颗粒与树脂颗粒进行结合得到的吸附剂可以有效地弥补这些缺点,同时其可以通过酸洗或碱洗重新利用,大大地降低了其使用成本。

针对含铅废水的危害问题,国内外目前对于铅废水的处理技术有很多,相对成熟并且应用较为广泛的有:化学沉淀法、离子交换法、电解法、物理吸附法、生物法、膜分离法等。化学沉淀法的适用范围更广,但是容易造成二次污染,对化工原料的消耗也大,其他的各类处理方法也各有优劣,为了从根本上解决含铅废水的危害问题,务必要找到一种合理的解决方法。

2. 含铅废水的产生原因

在我国,铅蓄电池,氧化铅,铅材以及电缆护套等是主要的铅消耗途径。而铅蓄电池则占其中的很大比重,每年因为铅蓄电池消耗的铅约有60万吨,占我国总消耗的80%左右。原生铅冶炼污染:原生铅冶炼污染是我国铅污染中的主要问题,传统的火法炼铅的技术已经非常成熟,冶炼中的含铅废物会对大气以及生产环境造成污染,现有的环保措施对此的防护作用有限,铅冶炼厂排放的废气将大量的铅尘带入到空气中,并随风扩散。

而含铅废水的污染成因主要可以分为以下几类。

2.1. 铅蓄电池污染

在一些发达国家,对于铅蓄电池的生产中的排污、排废要求很高,处罚力度大,总体的铅蓄电池厂的数量也很少,大多数为组装厂,但在我国,大部分铅蓄电池厂拥有全套工艺,但是在环境保护的投资

上不足, 铅酸废水, 以及铅废气的大量排放对环境造成了极大负担。在废旧蓄电池的回收中同样会对环境造成严重污染, 对于蓄电池的回收主要在于, 将废铅再生, 而全世界近八成的回收铅来自于蓄电池的回收, 在我国 80%~85% 的汽车蓄电池得到回收, 而再生的主要过程则为混炼法, 也就是将废料整体进行高温熔炼, 由于原料成分复杂, 且冶炼温度高, 对环境的污染十分严重。我国现有再生铅生产企业 300 家左右, 其中大部分的规模很小, 但是污染以及消耗量大, 回收效率低, 九成以上企业未使用环保设施, 按每年处理 60 万吨蓄电池废料计算, 每年产生 4 万吨铅尘, 1.2 万吨铅渣。并产生大量含铅废水[1]。

2.2. 含铅汽油的废气污染

空气中的铅污染的主要来源则是含铅汽油燃烧带来的, 以四乙基铅作为防爆剂的传统汽油, 在燃烧中释放出大量的铅, 其中的 30% 迅速沉降在道路旁的土壤中, 其余则随呼吸进入人体, 对人的健康造成严重危害。而无铅汽油由于成本更高, 并未在我国普及。而近年来随着我国经济的快速发展, 城市及周边汽车保有量大幅增加, 对环境的压力十分巨大[2]。电镀废水中铅的污染: 在电镀行业中, 螺栓, 螺母, 轴承以及蓄电池零件, 都可以电镀铅以保护其表面, 用于金属或非金属表面保护的电镀洗液的废液中, 铅浓度往往能达到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。电镀槽中的废液作为高浓度的含铅废水对环境有很大污染[3]。

2.3. 颜料中铅的污染

涂料和油漆是我们生活中的常见染料, 而其中的铬黄则是由铬酸钠/重铬酸钠与硝酸铅/醋酸铅反应得到的, 而生产这种染料产生的废水中, 铅的含量可以高达 $172 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而用于装潢的油漆、涂料中的很多成分都含铅, 如铅红丹, 黄丹, 铅白等, 这些染料、涂料由于老化脱落等原因, 很容易进入到人的消化系统中, 指甲大小的涂料中含铅量就可达到 50 mg , 在新装修的房屋中生活的人血铅水平明显更高。

2.4. 含铅玻璃的污染

含铅的玻璃料混合物经常可作为融合剂, 而需使用酸液对其进行分离, 产生大量铅酸废水, 而且很难处理, 被大量的排放到了河流中。

由此我们可以得出, 由于我国在铅冶炼方面长期未进行技术的升级, 使得设备相对落后, 原材料消耗量大, 排污量大。企业自身对污染问题缺乏管理, 即使能够达到标准的企业, 由于不重视, 导致很多设备利用率不高, 由此造成了大量污染。企业为了追求更高的利益往往对于环保投入并不热衷, 缺乏投入, 使污染问题更加严重。

3. 铅污染的形式与危害

土壤中铅的污染: 由于城市土地价格较高, 很多冶炼厂, 蓄电池厂, 电镀厂等将厂址选在城市郊区或农村, 一些达不到排放标准的铅废水被排放到了灌溉用水中, 对农业土壤造成了严重的污染, 并通过产出的农作物将铅带入到人的饮食中, 从而对人体造成很大危害。不同与农业土壤, 城市土壤的重金属富集现象更为明显, 且城市土壤存在多种可能暴露在铅污染源下的途径, 城市土壤中沉的铅会对人体的健康造成很大风险, 关系到生态环境的质量以及居民的健康。我国城市土壤污染调查结果见表 1, 而在一个城市中工业区, 商业区土壤的含铅量大于居住区。

空气颗粒物中的铅污染: 空气中铅的铅含量通常不高, 在 $5 \times 10^{-5} \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, 空气中铅的主要来源则是交通、工业生产以及日常生活, 在我国的一些城市中, 空气中铅含量可以达到 $0.12\sim 0.49 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, 均值为 $0.38 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, 我国国家卫生标准中《大气中铅及其无机化合物》规定, 居住区大气中铅的日均最高允许值为 $1.5 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。调查表明, 空气中铅含量与时空的关系明显, 受交通状况影响很大, 尾气排放, 含铅煤炭

Table 1. Investigation results of lead pollution in urban soil mg/kg
表 1. 城市土壤铅污染调查结果 mg/kg [4]

城市名称	最小值 mg/kg	最大值 mg/kg	平均值 mg/kg
沈阳市	22	2910.6	199.72
长春市	11.93	113.07	49.97
北京市公园	25	207	66.2
南京市	19.2	355.9	117.1
杭州市	3.61	1044	76.1
东莞市	20.36	143.3	64.744
香港			89.9

燃烧, 以及测试时的风险都有很大关系。空气中的可吸入颗粒物吸附能力很强, PM_{2.5} 对于空气中的铅有很强的吸附作用, 同时能够进入人体的肺部, 对人体健康的威胁十分严重[5]。

食品与饮用水中的铅污染: 除了环境中的铅污染对人体造成的危害, 日常的饮食饮水也是人体受到铅污染威胁的主要途径, 在经过消化系统后, 饮食中的铅有 30%~75% 被儿童吸收, 远超过成人的 10%。而食品与饮用水中的铅主要来源于生产过程中的外来污染, 在生产、加工、包装、储存等环节中都会受到污染。近年来我国粮食中的主要污染源为铅, 肉制品, 奶制品, 蛋类等中铅的含量相较于十年前有明显的增加。日常生活中使用的自来水铅含量并不高, 但是由于富集作用的影响, 其利用率往往大于食品中的铅, 日常饮用水中的铅含量约为 0.05 mg·L⁻¹, 基本符合我国《国家生活饮用水卫生标准》, 但是由于含铅废气的大量排放, 雨水中铅的含量往往很高, 其渗入地下与其他水源融合到一起, 污染饮用水源。造成饮用水中铅含量的持续增高, 危害人民身体健康[6]。

铅在环境中并不会发生降解, 只有其形态或是价态发生变化, 环境中如存在大量的铅, 则可能会对地下水源有污染。一些特定的微生物, 则可能将铅转变为毒性更加剧烈的含铅化合物。铅是人体所不需要的微量元素之一, 能够通过消化系统, 呼吸系统, 乃至皮肤进入人体中, 而进入人体中的铅极难被排出体外, 并且通过食物链的放大作用, 其富集可能在各个营养级中达到很大的量, 高级生物体内含铅的量可能是单细胞生物的数千倍, 并随人类的摄食行为进入体内, 在人体的器官中不断富集。即使脱离了污染环境, 或通过治疗降低了血铅的水平, 受损组织也难以得到修复[7]。

铅通过消化系统进入人体后, 蓄积在大脑, 骨髓, 肝, 肾中, 除有少量的铅能通过汗液、粪便等排出体外, 其他大部分会进入血液循环中, 阻碍血液的合成, 导致贫血, 出现头晕、乏力、身体疼痛、等症状, 并通过血液的扩散进入骨髓。当铅吸收量超标后, 铅与血液生成血铅, 不易代谢, 对孕妇以及婴儿的危害极大, 容易造成婴儿天生痴呆, 智力低下。有些则会出现眼底出血, 消化道溃疡, 动脉硬化等。此外, 铅还可能致癌性。人体中的铅浓度通常为环境中的五倍, 严重影响人的智力和骨骼的发育, 因此铅污染对儿童的危害远大于成年人。当儿童体内的铅含量超过 100 μg/L 时, 儿童的智力发育就会受到不良的影响, 随着体内含铅量的增加, 对儿童智力的危害就越大。含量较低的铅对儿童的不良影响主要在于中枢神经系统与方面, 出现行为失常, 如精神不能集中, 不能服从命令, 智商测试分数较低。铅污染已经成为了危害儿童健康的主要问题, 开展对铅污染的治理对儿童健康的保障有总要的意义[8]。

4. 铅污染治理的技术现状

在生态水体环境中, 含铅废水的主要来源是电镀、冶炼、铸造、农药、采矿、染料、石油、电池、

机械、印刷等行业排放的工业废水以及空气中含铅颗粒物在水体中的沉降。电池工业是含铅废水的最主要来源, 根据报道, 每生产一个电池造成的铅损失在 4.54~6810 mg, 其次是石油工业生产汽油添加剂。铅属于第一类水污染物, 按照国家规定, 含铅废水的总铅含量在车间排放口必须达到第一类污染物最高允许浓度排放标准即 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。国内外目前对于铅废水的处理技术有很多, 相对成熟并且应用较为广泛的有, 化学沉淀法、离子交换法、电解法、物理吸附法、生物法、膜分离法等。

4.1. 化学沉淀法

化学沉淀法是处理铅废水的常用方法, 原理主要是加入沉淀剂与废水中的铅进行反应, 使离子态的铅转变为不溶于水的沉淀, 并滤除。根据其原理不同可以分为, 氢氧化物沉淀法, 硫化物沉淀法, 磷酸盐沉淀法, 铁氧体沉淀法等, 这氢氧化物沉淀法: 通过加入适量的, 如 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等沉淀剂, 使其与铅离子反应生成不溶于水的沉淀物。反应主要取决于溶液中金属离子的浓度和 OH^- 的浓度, 最适用的 pH 范围在 9.2~9.5, 在此 pH 范围内处理的污水铅含量在 $0.01\sim 0.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 如 pH 更高, 则会使沉淀的效果急剧下降。适用于量比较大并且铅离子含量较高的铅废水, 但是占地面积大, 成本高, 污泥量大且易造成二次污染[9]。

硫化物沉淀法: 铅离子与硫离子的亲和力比较强, 可以形成溶解度很小的沉淀物, 加入 NaHS 、 Na_2S 、 H_2S 等, 使铅离子沉淀并析出, 这种方法的沉淀剂加入的量比较小, 废水一般不需要再中和等优点, 但是硫化物沉淀颗粒较小, 容易形成胶体, 且具有毒性, 处理酸性废水过程中会产生硫化氢的二次污染, 使得这种方法受到了限制。

磷酸盐沉淀法: 这种方法使用 Na_3PO_4 作为沉淀剂, 生成 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 其在水中溶解度很小, 沉淀速度很快, 在实验中可以添加聚丙烯酰胺作为助凝剂, 以增大沉淀的体积和沉淀速率, 使铅离子沉淀速率提高。

铁氧体沉淀法: 铁氧体沉淀法是一种新兴的除铅方法, 通过在废水中加入 FeSO_4 , 使金属离子形成具有磁性的铁氧体晶粒析出。这种方法能去除多种重金属离子, 也能适用于多种水质。但是过程中需要加热, 沉淀时间长, 能耗大。若在常温下进行沉淀, 则需要加入铁源, 处理后废水为碱性, 直接排放会造成二次污染, 但在 pH 为 8 时, 常温下处理浓度为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的污水, 效率可达 99%。

化学沉淀法一般适用于体积量较大、浓度较高的含铅废水, 与其他的方法相比, 其在化学试剂的消耗上更大, 容易造成二次污染, 但其在处理大体量废水上, 具有高效稳定的特点。

4.2. 离子交换法

离子交换法是使用离子交换剂对铅进行去除的方法, 常用的离子交换剂有离子交换树脂和沸石等, 通过自带的能自由移动的离子与废水中的离子进行离子交换, 离子交换的动力是浓度差与离子交换剂上官能团对离子的亲和度。常用的离子交换树脂有阴离子交换树脂、阳离子交换树脂、螯合树脂与腐殖酸树脂。离子交换处理吸附容量大, 出水水质好, 还可以对吸附的铅进行回收, 避免了二次污染, 但是树脂容易被污染或者氧化造成失效, 再生周期长, 成本高。而使用沸石对废水进行处理, 适用 pH 为 5~10, 处理剂用量越大, 时间越长, 去除效果越好[10]。

离子交换树脂是一种在交联聚合物结构中含有离子交换基团的功能高分子材料。离子交换树脂不溶于酸、碱溶液及各种有机溶剂, 结构上属于既不溶解、也不熔融的多孔性固体高分子物质。

每个树脂颗粒都由交联的具有三维空间立体结构的网络骨架构成, 在骨架上连接着许多较为活泼的功能基。这种功能基能离解出离子, 可以与周围外边离子相互交换。离子交换树脂的单元结构由三部分组成: 不溶性的三维空间网状骨架、连接在骨架上的功能基团和功能基团所带的相反电荷的可交换离子。

按交联聚合物的不同、离子交换树脂可分为苯乙烯系、丙烯酸系、酚醛系、环氧系、乙烯吡啶系、脲醛系、氯乙烯系等；按树脂形态的不同可分为凝胶型和大孔型两种。另外，根据离子交换树脂所含官能团的性质又可分为强酸、弱酸、强碱、弱碱、螯合、酸碱两性和氧化还原型七类；按用途还可分为水处理用、药用、催化、脱色、分析用树脂以及核子级树脂等。离子交换树脂不溶于一般的酸、碱溶液及许多有机溶剂，以交换、选择、吸收和催化等功能来实现除盐、分离、精制、脱色和催化等的应用，能广泛应用于电力、化工、冶金、医药、食品和核工业等部门，主要是制取软水和纯水、三废处理及分离精制药品等。由于离子交换反应是可逆的，因此离子交换树脂可以通过交换和再生反复利用。

目前，离子交换树脂在水处理领域得到了广泛的应用，具有可深度净化、效率高及能达到综合回收等优点，因而占有十分重要的地位。

离子交换法，适用于成分较为单一，且水质纯洁不含杂质的废水，由于树脂颗粒容易被污染而失去活性，不适用于含有大量有机物，废渣等的废水，并且受到吸附容量的限制，也不适用于浓度非常高的废水。

4.3. 电解法

蒸电解法的原理则是通过重金属阳离子得电子在阴极表面被还原为金属单质，无需加入大量的化学制剂，后续处理方便，占地面积小，污泥量少，非常清洁。而且可以直接得到重金属的纯金属，但是体系电流效率低，沉积速度慢，铅离子标准电极电位为 -0.126 V ，当废水中铅浓度比较低时，浓差极化的作用使其电位更负，过程中还会生成大量氢气，降低其电流效率，并且处理的效率不高，很难实现深度净化，在电解溶液中铅离子的浓度达到 $6.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后就很难再降低 Pb^{2+} 的浓度。目前在电解法处理废水方面又出现了三维电极电解法，这是对二维电极电解法的革新，这种方法对应用电解法进行含铅废水的深度处理成为了可能。三维电极电解法通过增大电极表面积实现低电流密度下电解，减小了浓度极化，提高了电流效率。

电解法同样不适用于杂质较多的废水，并且由于其需要大量的能源作为处理的动力，不适用于大体积量废水的处理，并且由于电解法本身的特点，也无法处理浓度很低的废水。

4.4. 吸附法

物理吸附法：物理吸附法也是一种常用的含铅废水的处理工艺，其主要是利用吸附剂的特殊的化学性质，例如特殊的微孔结构，较高的表面活性或较大的比表面积等。常用的吸附剂有粉煤灰、陶土、活性炭、改性膨润土等。使用这种方法除铅效率高，成本适中，无二次污染，前景良好，特别是改性之后的吸附剂效果更佳。如使用铅基柱撑蒙脱石材料作为吸附剂，其最适吸附 pH 在 6.5 左右，反应平衡后 pH 约为 4.7 ，当吸附剂的量达到 12 g/L 时，吸附效率可达 99.8% ，最大吸附容量为 10 mg/g 。在多种重金属离子共同作用中，铅基柱撑蒙脱石材料对铅离子亲和度最好[11]。

生物吸附法：具有吸附重金属能力的生物体或是其衍生物都可以被成为生物吸附剂，生物吸附剂主要是纤维、菌类等，又可以区分为死体吸附与活体吸附，死体吸附的有点在于不受环境的影响且无需保证细胞存活，而活体吸附的吸附能力一般更强。但是死体吸附的使用更为便捷，适应性强所以更受欢迎。使用海洋赤潮生物原甲藻的死体与活体进行的试验中，吸附 30 分钟，重金属离子浓度显著下降，其对铅离子的富集作用最大。

使用生物材料处理铅废水并对铅进行回收简单而又经济，生物吸附剂对重金属离子具有天然的亲和力，适用于高浓度的铅废水或是多种重金属离子的混合废水，并且受 pH 值影响小，不用添加大量的化学试剂，污泥量少，没有二次污染，排除水可以再次利用，是常见的深度处理含铅废水的方法。

4.5. 膜分离法

这种方法主要是使用选择性透过膜，并在膜两侧施加如浓度差、压力差、电位差等推动力，将污染用膜进行拦截，达到净化废水的目的。目前使用较多的有乳化液膜、反渗透、电渗析和超滤等。这种方法工艺简单，分离效果好，能耗低，不存在二次污染，适用于低浓度废水，除铅效率高，处理过的水可以回收，还可以回收金属，但是其成本较高，选择性透过膜容易被污染而失效。

膜分离法近年来广泛适用于家庭的净水器中，对于饮用水等相对来说更为纯净，杂质种类较少的水源来说更为适宜。

5. 无机纳米材料处理含铅废水的特定

纳米尺寸的材料，其尺寸通常在 1~100 nm 的范围，当材料的尺寸能够达到纳米级水平时，会得到很多传统固体没有的特性，主要包括有表面效应、体积效应、量子尺寸效应等。纳米材料通常具有很大的比表面积，具有大量的悬键和不饱和键，使得纳米材料的化学活性很高。这些原因使得纳米材料在吸附、分离方面具有很好的性能。由于纳米材料的个体体积很小，与污染源之间的接触面积大，对于水污染的处理效果往往要比传统的方法好。关于纳米材料的吸附机理，目前普遍认为是纳米颗粒表面的羟基的作用，其能够与阳离子上的金属键集合，对金属离子或是一些有机污染物都能表现出很强的吸附能力。

纳米零价金属作为有效去除水中污染物的新型还原剂，逐渐走进了人们的视线，目前研究较多的为纳米零价铁、纳米零价锌以及纳米零价镍等。铁元素的化学性质活泼，电负性大，还原能力强，其对废水的处理主要靠还原、微电解、混凝、吸附等的共同作用，其在腐蚀性废水中产生的 Fe^{2+} 和 H_2 同样具有还原作用，在碱性含氧环境中会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，还会水解为 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 等，这些物质都对废水有很好的絮凝作用，用于吸附水中的不溶性污染物。

6. 离子交换树脂的吸附特点

离子交换树脂会与液相中的离子发生离子交换反应，是一种具有活性交换基团的不溶性有机高分子聚合物，其功能团是决定化学活性的主要组成部分。功能团主要由固定基团和具有相反电荷的活动离子构成，固定基团被固定在骨架上，不能发生移动，而其活动离子在发生离子交换时能够进行定向移动。而金属离子是否容易与树脂发生离子交换，取决于固定基团与金属离子之间吸引力与结合力的大小。当金属离子与固定基团之间靠静电引力结合时，金属离子在固定基团周围，结合力的大小取决于静电引力，金属离子电荷数越多，水化离子半径越小，静电引力就越大，金属离子的交换势能就大，亲和力就更强。当离子交换树脂发生溶胀后，其网状结构会发生变化，弹性结构收缩，对树脂内部的水施加压力，不同离子的水化程度不同，不同离子的离子引起的溶胀度不同，是溶胀压减小的离子更有利于交换到树脂上。如金属离子如固定基团形成了共价键，则离子就很容易被交换到树脂上。极化度高的离子，由于极化作用，与固定基团间形成共价键，增大离子的交换势[12]。

二十世纪七十年代中期，我国一些电镀厂开始应用离子交换树脂处理含铬废水，不仅能够除去铬，更能回收铬酸，并且回收水也能再次利用，自后离子交换树脂在我国很多的废水处理厂得到了应用。由于其吸附容量大，能够除去多种金属离子以及酸根离子，处理后水质良好，能够再次利用，使离子交换树脂成为处理工业废水的一种重要方法。目前应用于处理工业废水的离子交换树脂，按照其官能团的不同可以分为阳离子交换树脂、阴离子交换树脂、两性离子交换树脂、螯合树脂以及氧化还原树脂等。强酸性离子交换树脂，含有大量的磺酸基，能电离出大量的氢离子，自身基团此时带有负电，对溶液中的金属离子有很好的吸附作用。这使得强酸性离子交换树脂的氢离子和金属离子可以发生离子交换，它的解离能力很强，在酸性或碱性条件下都能进行离子交换。弱酸性离子交换树脂是一种含有羧酸基、酚基

的离子交换树脂,其中含有羧酸基的离子交换树脂的应用范围更广,电离后的负电基团能与离子发生作用进行结合,产生离子交换作用,这种树脂的电离能力比较弱,只能在碱性、中性和弱酸性的溶液中电离、起到离子交换作用。但是其吸附容量高、易于再生、对二价金属的亲和高,是其非常重要的特性。强碱性离子交换树脂含有强碱性基团、能在水中电离出 OH^- 呈强碱性。这种树脂的强碱性能与溶液中的阴离子相结合,与阴离子发生离子交换。这种树脂的电离能力强,能适用于不同的 pH 环境。弱碱性离子交换树脂中含有伯胺基、仲胺基或叔胺基,在水中能电离出 OH^- 呈弱碱性。其带有正电的基团能与阴离子结合发生离子交换作用。单多数情况下其只能吸附整个酸分子,至适合在酸性或中性条件下使用。两性离子交换树脂内既有酸性基团又有碱性基团,使其选择性得到提高,并能形成内盐,帮助进行解吸附。螯合树脂能与金属离子形成多配位络合物,其功能团中含有 O、N、P、As 等原子,能与金属离子形成配位键,构成稳定结构。氧化还原树脂含有可逆的氧化还原基团,与溶液离子发生电子转移,主要用于氧化还原,在这个过程中不引入杂质,提高产品纯度,出去溶液中的溶解氧。

使用离子交换树脂进行废水处理是一种很有效的方法,但是其一次性投入的资金量大,操作以及管理要求比较严格,存在再生方面的问题,同时离子交换树脂容易老化或是中毒,仍需改进。

7. 纳米无机材料负载到离子交换树脂上的技术研究与应用

多孔性离子交换树脂其颗粒大小适中、机械强度出色、表面特性可控、孔隙结构多样使其在分离与吸附方面应用广泛。在重金属、有机物污染的去除和对有害物质的回收方面有很强的功能,其本质是离子交换树脂与目标污染源之间的离子交换作用。

而上个世纪 80 年代开始,纳米科技得到了快速发展,多种纳米氧化物颗粒、纳米金属磷酸盐颗粒、纳米零价金属颗粒都对有机或是无机污染物能够进行深度去除。但是存在反应活性过于活泼,颗粒尺寸较小,实际操作时稳定性差,分离困难,压降大等诸多问题,而将高活性的无机纳米颗粒负载于离子交换树脂上成为了解决以上问题的突破口。多孔性离子交换树脂上的纳米孔对无机纳米颗粒有很好的束缚性,类似的纳米复合材料应用前景广阔,但是在国内外仍属于起步阶段[13]。

在纳米无机颗粒与离子交换树脂的制备、性能表征以及应用的研究基础上,制备出一系列的纳米复合材料,并成功的将这种材料应用在水污染的治理中,能够深度处理废水中的重金属、砷、磷、硒等,保障了水质的安全。纳米 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$ 可以稳定的负载在聚苯乙烯球体等树脂骨架中,所得的纳米复合材料具有良好的吸附选择性和吸附动力学。使用不同的聚苯乙烯树脂作为载体,负载纳米氧化铁颗粒、纳米氧化锰颗粒,形成多种的纳米复合材料,对重金属、砷、磷、硒进行吸附。实验表明纳米氧化铁、纳米氧化锰可以稳定的负载在树脂颗粒内,并且对污染物的处理效果很好。

8. 总结

纳米无机粒子与树脂颗粒的结合有助于对污染水体中的目标化合物的广泛吸附。利用这些负载了纳米无机颗粒的树脂微球在适当环境中提供了快速分离控制的可能性。负载纳米无机颗粒的树脂具有再生性,并且制备方便,提供了一个单纯使用纳米无机颗粒,或是树脂颗粒都无法具备的功能。在本次的文章中,我们主要讨论了磁性负载树脂颗粒对砷的去除与负载了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的树脂颗粒对重金属颗粒的选择性去除的性能评价,与发展方向。同时也为其他的无机纳米颗粒与聚合物提供类似的机会。

参考文献 (References)

- [1] 张正洁,李东红,徐增贵.我国铅污染现状、原因及对策[J].环境保护科学,2005,31(130):41-47.
- [2] 肖承坤.我国铅污染现状分析[C]//中国环境科学学会.全国铅污染监测与控制治理技术交流研讨会论文集:2007.

- [3] 赵丽红, 李素霞, 柯滨, 刘爽. 铅污染现状及其修复机理研究进展[J]. 武汉工程学院学报, 2006, 2(1): 43-46.
- [4] 李敏, 林玉锁. 城市环境铅污染及其对人体健康的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(5): 7-10.
- [5] 纪佳渊. 生物对铅吸收、富集的初步研究及铅污染治理与危害[J]. 绿色科技, 2012(8): 98-101.
- [6] 万双秀, 王俊东. 铅污染的危害及防治[J]. 微量元素与健康研究, 2005, 22(1): 63-65.
- [7] 梁冰, 李晓兵, 张伟, 顾永祚. 铅的污染危害及天然产物防治铅中毒[J]. 四川环境, 2000, 19(2): 17-21.
- [8] 衡银亮. 水体铅污染致病风险与处理技术[J]. 河南水利与南水北调, 2014(10): 72-73.
- [9] 沈黎, 孙勇, 熊大民. 含铅废水处理技术研究进展[J]. 南方金属, 2010(1): 9-12.
- [10] 栗帅, 查会平, 范忠雷. 含铅废水处理技术研究现状与展望[J]. 化工进展, 2011, 30(s1): 336-339.
- [11] 张少峰, 胡熙恩. 含铅废水处理技术及其展望[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(11): 68-71.
- [12] 周广英, 许鑫予, 李晓丽. 纳米吸附技术及其在环境保护中的应用[J]. 广东化工, 2004, 31(4): 40-41.
- [13] 赵丹华, 余黛媚, 林云, 张懿珉. 纳米材料在染料废水处理中的研究进展综述[J]. 广东第二师范学院学报, 2014, 34(5): 60-66.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: wpt@hanspub.org