

# 沼液中重金属的吸附去除研究

史浩<sup>1</sup>, 陈一良<sup>1,2</sup>, 袁欣宇<sup>1</sup>, 潘玉伟<sup>1</sup>, 戚蓝月<sup>1</sup>, 荆丹丹<sup>1</sup>, 李萍萍<sup>1,2</sup>

(1. 南京林业大学 生物与环境学院, 江苏 南京 210037; 2. 江苏洪泽湖湿地生态系统国家定位观测研究站, 江苏 洪泽 223100)

**摘要:** 为了研究吸附剂对于沼液中重金属的去除能力, 实验首先比较 D401 树脂对模拟沼液和实际沼液中  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  4 种重金属的吸附效果。结果表明, D401 树脂对模拟沼液中 4 种重金属的吸附能力远远高于实际沼液。其次, 选取 D401 树脂、LSC-500 树脂及沸石 3 种吸附剂, 比较 3 种吸附剂对实际沼液中  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  4 种重金属的吸附效果。结果表明沸石对实际沼液重金属的去除效果最差, LSC-500 树脂的吸附能力略优于 D401 树脂。以期该实验结果为今后更高效地处理沼液中的重金属提供基础理论依据。

**关键词:** 沼液; D401 树脂; LSC-500 树脂; 沸石; 重金属

中图分类号: S216.4; X713 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2020)01-0030-07

**Removal of Heavy Metals from Biogas Slurry by Adsorption / SHI Hao<sup>1</sup>, CHEN Yi-liang<sup>1,2</sup>, YUAN Xin-yu<sup>1</sup>, PAN Yu-wei<sup>1</sup>, QI Lan-yue<sup>1</sup>, JING Dan-dan<sup>1</sup>, LI Ping-ping<sup>1,2</sup> / (1. College of biology and the environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. National Positioning Observation Station of Hung-tse Lake Wetland Ecosystem in Jiangsu Province, Hongze 223100, China)**

**Abstract:** In order to study the ability of adsorbent to remove heavy metals from biogas slurry, the experiment firstly compared the adsorption effect of D401 resin on  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in simulated biogas slurry and actual biogas slurry. The results showed that the adsorption capacity of D401 resin to the 4 different heavy metals in simulated biogas slurry was much higher than that in the actual biogas slurry. Secondly, three adsorbents including D401 resin, lsc-500 resin and zeolite, were selected to compare their adsorption effects on  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in actual biogas slurry. The results showed that zeolite had the worst effect on the removal of heavy metals from biogas slurry, and the lsc-500 resin was slightly better than that of D401 resin.

**Key words:** biogas slurry; D401 resins; LSC-500 resin; zeolite; Heavy metal

随着集约化畜禽养殖业的不断扩大, 畜禽废弃物对环境的破坏问题日益严重, 如何将养殖废弃物资源化、减量化、无害化, 成为畜牧业可持续发展面临的重大难点和焦点<sup>[1]</sup>。沼气工程作为这一问题以及实现养殖污水处理与资源化利用的重要技术组成部分, 近年来发展迅速<sup>[2]</sup>。但是沼气工程排放的沼液尚未达国家排放的标准, 直接排放进入水体, 会对环境产生严重的污染, 解决沼液对环境的污染问题刻不容缓<sup>[3-4]</sup>。目前, 针对沼液富含的 COD, BOD<sub>5</sub>, 总氮, 总磷等有机污染物质去除已有一些处理技术<sup>[5-8]</sup>, 但关于沼液中重金属处理的研究

还较少。重金属毒性很强, 在微量浓度下也会对动植物以及人体造成很大危害, 此外, 和水体中部分有机污染物相比, 重金属不能在生物作用下被降解、代谢或分解<sup>[9-10]</sup>。重金属可以通过多种途径进入食物链, 并且整个生命周期在生物体内逐步积累产生持续的毒性影响<sup>[11]</sup>。沼液中重金属含量较高, 其潜在危害不容忽视<sup>[12-13]</sup>, 故本文针对沼液中重金属, 采用不同吸附剂对沼液中重金属的去除进行了研究, 为沼液中重金属达标排放或降低应用风险提供技术支持。

收稿日期: 2019-07-30 修回日期: 2019-08-15

项目来源: 中国博士后科学基金(2017M621755); 江苏省博士后科研资助计划。

作者简介: 史浩(1996-), 男, 汉族, 江苏淮安人, 在读硕士, 主要研究方向为农业重金属污染处理、污水重金属污染处理、污水有机物光催化降解, E-mail: shirleyshihao@163.com

通信作者: 陈一良, E-mail: chenyliang@njfu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与试剂

实验所用主要试剂有:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  均为分析纯, 购于南京化学试剂有限公司、国药集团化学试剂有限公司、上海凌峰化学试剂有限公司等。吸附材料及其理化性质见表 1。

表 1 3 种吸附剂的理化性质

树脂类型	生产厂家	离子形态	质量交换容量 ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	体积交换容量 ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	含水量 %	粒度范围 mm
D401 螯合树脂	西安苏青树脂有限公司	Na	1.95( $\text{Cu}^{2+}$ )	0.6( $\text{Cu}^{2+}$ )	52~58	0.32~1.25
LSC-500 树脂	西安蓝晓科技公司	Na	$\geq 5.5$	$\geq 2.3$ (Na)	50~60	0.40~1.00
沸石	浙江缙云	—	—	—	—	5~10

### 1.2 吸附剂的预处理

D401 螯合树脂<sup>[14]</sup>: 先用蒸馏水对 100 g D401 螯合树脂进行清洗<sup>[9]</sup>, 直到出水清澈后, 用 1 BV 75% 的乙醇进行柱洗<sup>[15]</sup>; 乙醇柱洗结束后, 先用 2.5 BV  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH, 2 BV  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 进行柱洗, 最后用大量清水淋洗直至出水 pH 值近 8, 淋洗完在  $60^\circ\text{C}$  下烘干备用。

LSC-500 树脂: 用蒸馏水清洗树脂后将其在  $60^\circ\text{C}$  下烘干备用。

沸石: 用粉碎机将沸石<sup>[16]</sup> 打磨过筛, 得到粒径为 5~10 mm 的沸石。然后在室温下称取 5 g 沸石置于 100 mL 浓度为  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 中处理 24 h, 再用蒸馏水洗至中性, 于  $60^\circ\text{C}$  下干燥备用。

### 1.3 模拟沼液吸附实验

#### 1.3.1 模拟沼液的配制

根据实际沼液各组分浓度配制模拟沼液浓度, 具体见下表 2。

表 2 模拟沼液成分浓度

( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

成分	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	P	$\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
配制浓度	5.0	12.0	0.5	1.0	150.0	300.0	22	300.0	30.0	1170.0	100	92.1	7.54

#### 1.3.2 温度与投加量实验

分别称取 0.005 g 0.01 g 0.015 g 0.2 g 0.25 g 0.03 g 0.035 g 0.04 g 0.045 g 的 D401 树脂于 100 mL 的锥形瓶中, 用移液管准确量取 50.0 mL 模拟废水于各锥形瓶中, 塞上瓶盖, 此为一组, 一共 3 组。将 3 组样品放入 150 rpm 双层摇床中, 分别在  $25^\circ\text{C}$   $35^\circ\text{C}$   $45^\circ\text{C}$  的条件下浸渍振荡 12 h 后取出, 测定各个瓶中的重金属浓度。最后以投加量为横坐标, 重金属的去除率为纵坐标作图。

#### 1.3.3 pH 值影响实验

向已放入 0.02 g D401 树脂的各锥形瓶中加入 50 mL 模拟废水。调节溶液 pH 值(2~9)后, 将其放入摇床中, 在  $25^\circ\text{C}$  150 rpm 条件下震荡 12 小时后取出, 测溶液中各重金属含量及其平衡时 pH 值, 并以重金属的去除率-平衡 pH 值作图。

#### 1.3.4 柱吸附试验

准确量取制备得到的 D401 树脂 5 mL, 将其在水中浸泡一夜, 与水之间达到平衡后装入玻璃吸附

柱(高 25 cm, 直径 1.2 cm) 中, 其湿体积约为 7 mL。使沼液以一定的流速通过吸附柱, 实验室用恒流泵控制流速为  $10 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$ , 自动部分收集器间隔相同时间取样, 测定出水中的  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  浓度, 计算其去除率并作图。

#### 1.3.5 动力学试验

配制  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液 500 mL 于 2000 mL 锥形瓶中, 加入 1 g D401 树脂, 在  $25^\circ\text{C}$  150 rpm 条件下在摇床中搅拌, 设置 18 个取样时间点, 对溶液进行取样测量, 得到吸附量随时间变化的图, 根据准二级动力学模型公式对数据进行拟合。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

### 1.4 实际沼液吸附实验

#### 1.4.1 投加量实验

分别称取 0.05 g 0.1 g 0.2 g 0.3 g 0.4 g 0.5 g 的 3 种吸附材料于 100 mL 的锥形瓶中, 准确量取 50 mL 沼液于各个锥形瓶中, 塞上瓶盖, 并将其放入

25℃, 150 rpm 的水浴摇床中振荡 12 h 后取出测定各瓶中的重金属浓度。最后以投加量为横坐标, 重金属的去除率为纵坐标作图。

1.4.2 pH 值影响实验

向已称取 0.02 g 吸附剂的各锥形瓶中加入 50 mL 沼液, 调节沼液 pH 值(分别为 3, 4, 5, 6, 7, 8), 将其放入摇床中, 在 25℃, 150 rpm 条件下振荡 12 小时后取出, 测溶液中各重金属含量及其平衡时 pH 值, 并以重金属的去除率-平衡 pH 值作图。

1.4.3 柱吸附-脱附实验

准确量取制备得到的三种吸附材料各 5 mL, 将其在水中浸泡一夜, 与水之间达到平衡后装入玻璃吸附柱(高 25 cm, 直径 1.2 cm)中, 其湿体积约为 7 mL。沼液以一定的流速通过吸附柱, 实验室用恒流泵控制流速为 6 BV·h<sup>-1</sup>, 自动部分收集器间隔相同时间取样, 测定出水中的 Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 浓度。吸附饱和后用浓度均为 4% 的 HCl 和 NaOH 溶液进行脱附, 脱附流量为 1.5 BV·h<sup>-1</sup>。

2 结果与讨论

2.1 D401 对模拟沼液重金属吸附性能

2.1.1 pH 值影响试验

pH 值对 D401 树脂吸附模拟沼液的影响见图 1, D401 树脂吸附模拟沼液中 Cu<sup>2+</sup> 最佳 pH 值在 4~4.5 之间, 吸附模拟沼液中 Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 最佳 pH 值在 5~5.5 之间。可见在酸性条件下吸附效果较好, 该结论与赵金辉所提论点近似<sup>[17]</sup>。这是由于 pH 值过低时, 考虑离子的质子化过程, pH 值 < 4 时, 形成质子, 使得吸附率降低; 而 pH 值过高时, 由于重金属离子的络合水解作用, 生成单核以至多核羟基络合物, 使吸附率降低。

2.1.2 温度和投加量对吸附的影响试验

温度和投加量对吸附的影响见图 2~图 5, 随着

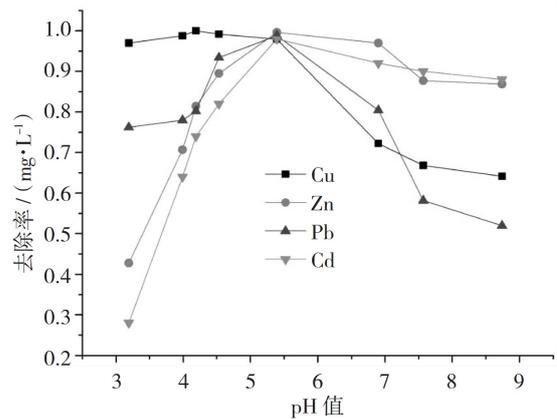


图 1 pH 值对 D401 树脂吸附重金属的影响

D401 树脂投加量的增加, D401 树脂对于水中重金属的去除率越来越高。当投加量为 0.045 g 时, 溶液中的各重金属离子几乎可以被 D401 树脂吸附完全。

不同温度下 D401 对 Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 3 种离子的去除效果无显著区别, 其中, 对于 D401 吸附 Cu<sup>2+</sup> 而言, 温度升高, 吸附效果越好, 这说明树脂对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附过程是吸热反应, 温度升高有利于对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附。

根据实验测得 4 种重金属的平衡浓度, 计算其平衡吸附量 Q, 用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线方程分别进行拟合<sup>[18-19]</sup>, 结果见表 3:

Freundlich 吸附等温线方程:

$$\lg Q_e = \lg k + \frac{1}{n} \lg C_e$$

式中: k 表示吸附量的大小; n 表示等温线的变化趋势, n > 1 时为优惠吸附。

Langmuir 吸附等温线方程:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

式中: b 为吸附系数; Q<sub>m</sub> 为单分子层饱和吸附量。

表 3 D401 树脂吸附的等温吸附方程拟合结果

金属	温度	吸附模型	等温公式	K	n	Q	b	R <sup>2</sup>
Cu <sup>2+</sup>	25℃	Freundlich	lnQ <sub>e</sub> = -0.7077 lnC <sub>e</sub> + 3.885	48.667	-1.413	—	—	0.9271
Zn <sup>2+</sup>	25℃	Langmuir	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub> = 6.4944C <sub>e</sub> + 24.209	—	—	0.154	0.268	0.9867

注: \* 拟合相关度不高 (R<sup>2</sup> < 0.9 的区间未列出)。

结果表明, D401 树脂在 25℃ 对 Zn<sup>2+</sup> 的吸附符合 Langmuir 吸附模型, 对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附符合 Freundlich 吸附模型。

2.1.3 动力学试验

Cu<sup>2+</sup> 在树脂 D401 上的吸附量随时间变化关系如图 6 所示。由图可知, 吸附约 300 分钟达到平衡, 表明 RS-HZO 有较好的吸附动力学。对数据用准二级动力学模型进行拟合, 拟合参数如表 4 所示, 结

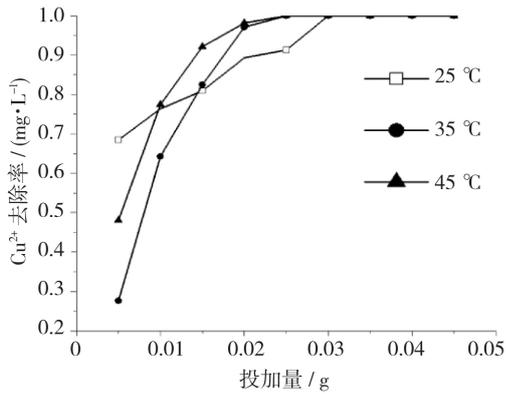


图2 温度、投加量对 D401 树脂吸附 Cu<sup>2+</sup> 的影响

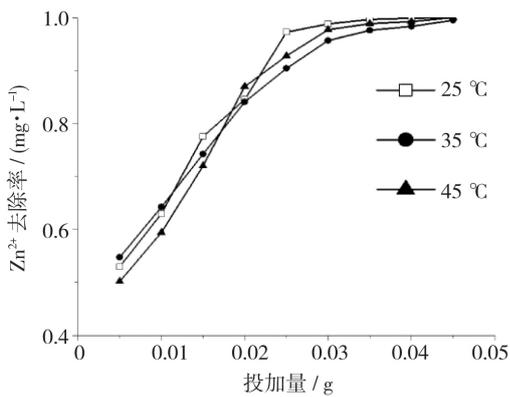


图3 温度、投加量对 D401 树脂吸附 Zn<sup>2+</sup> 的影响

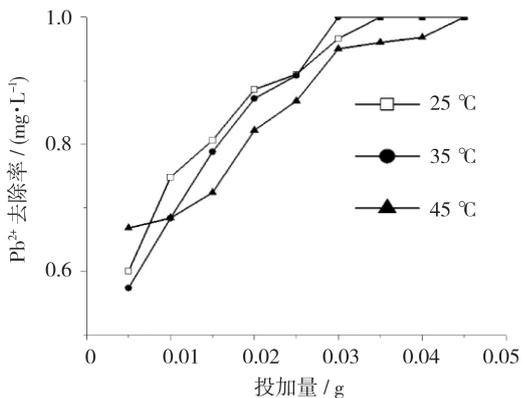


图4 温度、投加量对 D401 树脂吸附 Pb<sup>2+</sup> 的影响

果可以很好地阐明 D401 对模拟沼液中 Cu<sup>2+</sup> 的吸附过程很好地符合准二级动力学模型 相关系数 R<sup>2</sup> > 0.99。

### 2.1.4 柱吸附实验

图7为D401对模拟沼液的柱吸附穿透曲线结果。通过比较发现,D401树脂对Cu<sup>2+</sup>的处理效果是最好的。实验中在处理量达到4700BV时,出水都未检测到Cu<sup>2+</sup>。那是因为D401树脂对Cu<sup>2+</sup>的吸附容量足够大,沼液中的Cu<sup>2+</sup>在未能通过吸附柱时

就已经被吸附柱中的D401树脂完全吸附。故下图中未见其穿透曲线。

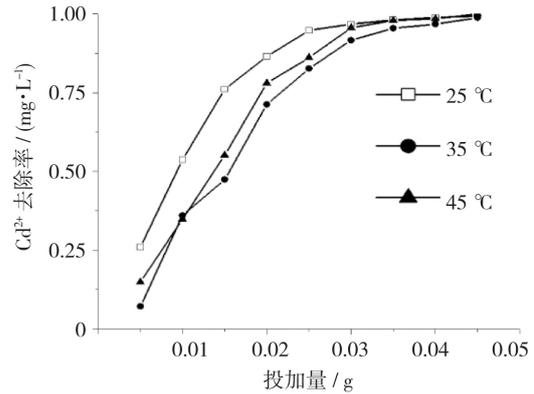


图5 温度、投加量对 D401 树脂吸附 Cd<sup>2+</sup> 的影响

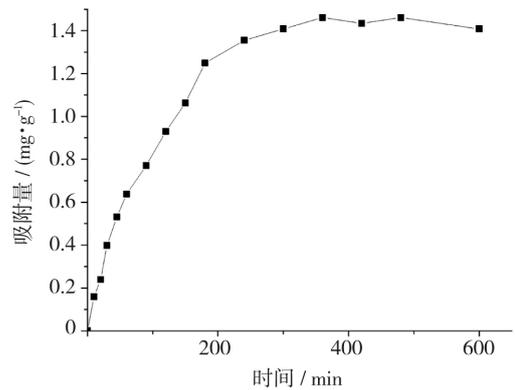


图6 室温下吸附动力学曲线

表4 D401 吸附动力学拟合结果

C <sub>0</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	u (mg·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> min	R <sup>2</sup>
5	1.7646	0.0068	0.0210	83.9297	0.9903

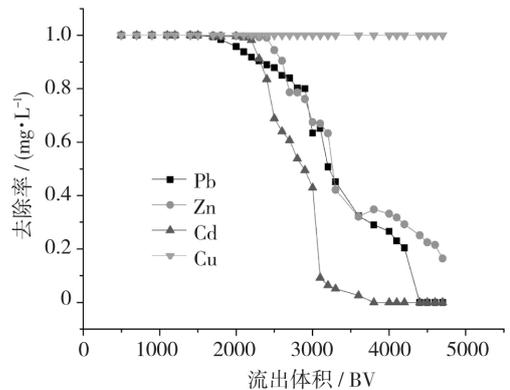


图7 D401 对重金属的柱吸附穿透曲线

## 2.2 不同吸附剂处理沼液实验

### 2.2.1 投加量和吸附剂种类对重金属吸附实验

由图 8 ~ 图 11 可知,从投加量上看,D401,LSC-500 及沸石 3 种吸附剂处理的沼液,溶液中 4 种重金属的去除率都是随着投加量的增加而增加,说明 3 种吸附剂都能去除沼液中的重金属。从吸附种类来看,不同吸附剂对各离子的吸附效果不同。3 种吸附剂中,沸石对于沼液中的 4 种重金属的吸附能力是最差的。因为沸石只能通过颗粒扩散的方式去除水中重金属,这种吸附过程单一且吸附能力较弱。而树脂的离子交换可以通过液膜互换、颗粒扩散和化学反应 3 个步骤来进行<sup>[20]</sup>。D401 树脂为氨基羧酸类树脂<sup>[21]</sup>,二价金属离子可与其带有的亚氨基二乙羧基形成稳定的螯合结构,使其具有与金属结合能力强、吸附容量高等的优点<sup>[22]</sup>。LSC-500 树脂为螯合树脂,具有特殊的活性基团,在分离过程中对金属离子具有很好的选择性<sup>[23-24]</sup>,能与离子结合形成具有高交联功能且结合能力更强的空间三维结构配位化合物<sup>[25]</sup>,且形成后的类似小分子螯合物的结构比较稳定,这大大加强了树脂对于沼液中重金属的吸附能力。

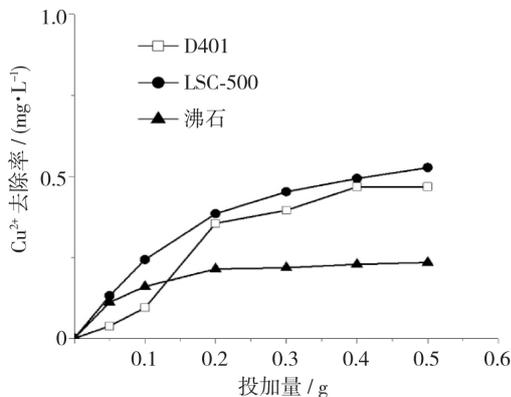


图 8 投加量对 D401 树脂、LSC-500 树脂及沸石吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

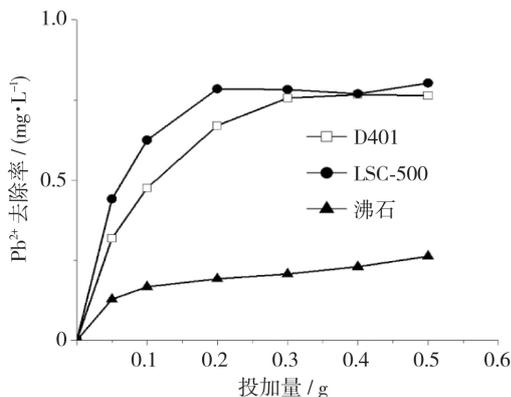


图 9 投加量对 D401 树脂、LSC-500 树脂及沸石吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的影响

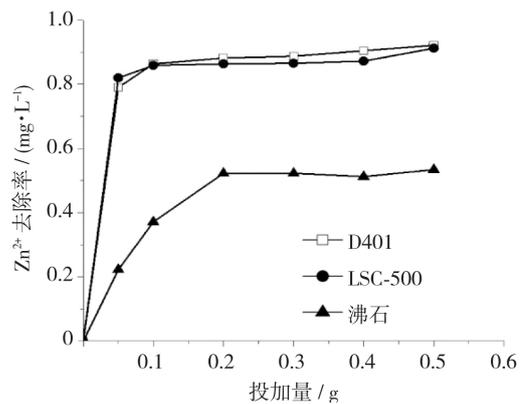


图 10 投加量对 D401 树脂、LSC-500 树脂及沸石吸附  $\text{Zn}^{2+}$  的影响

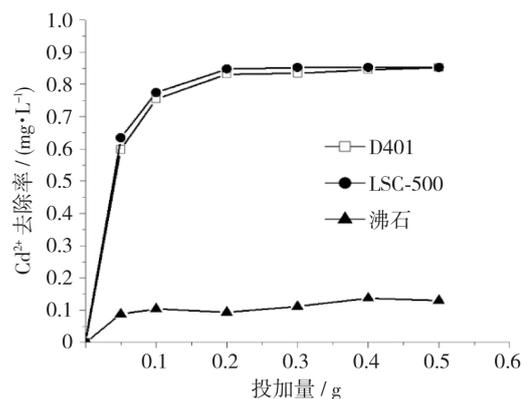


图 11 投加量对 D401 树脂、LSC-500 树脂及沸石吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的影响

对于  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  两种离子 LSC-500 树脂吸附能力略优于 D401 树脂,对于  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  两种离子 LSC-500 树脂吸附能力和 D401 树脂相似。D401 树脂的沼液吸附效果没有模拟实验的效果好,这是因为沼液中重金属多而复杂,除这 4 种重金属以外的其他元素对树脂的吸附效果影响较大。

### 2.2.2 pH 值影响实验

实验结果显示沸石对 4 种重金属的吸附几乎不受 pH 值影响,树脂吸附重金属受 pH 值影响相对较大。

由图 12 ~ 图 13 可知,LSC-500 树脂吸附能力受 pH 值的影响较大且无论在酸性还是碱性条件下,D401 树脂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  吸附能力均优于 LSC-500 树脂。

与模拟沼液实验相似的是,酸性条件更有利于 D401 树脂对重金属的吸附,特别是对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  两种重金属离子。这是由于 pH 值较高时,重金属离子发生络合水解作用,生成单核以至多核羟基络合

物,不利于吸附。但与模拟实验相比,pH值对吸附剂的吸附效果影响不显著,这是因为沼液成分较复杂,竞争离子的作用等屏蔽了pH值的影响。

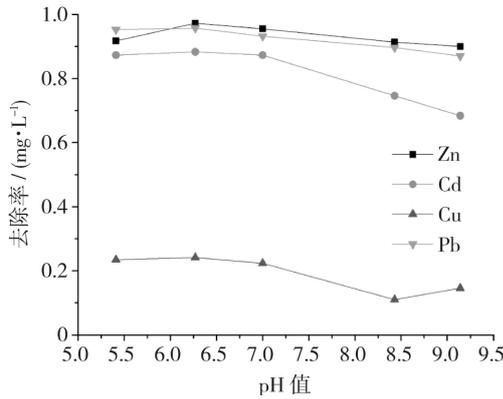


图12 pH值对D401树脂吸附重金属的影响

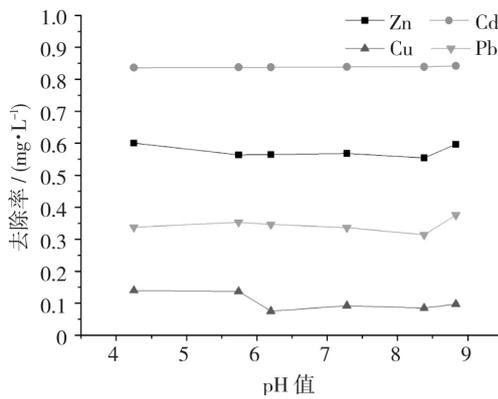


图13 pH值对LSC-500树脂吸附重金属的影响

2.2.3 柱吸附-脱附实验

由图14~图16可知,随着出水体积的增加,检测到出水中Cu<sup>2+</sup>,Zn<sup>2+</sup>,Pb<sup>2+</sup>,Cd<sup>2+</sup>4种重金属的浓度也越来越大,3种吸附剂对沼液中4种重金属的吸附能力都在不断下降。实验表明当吸附剂吸附的重金属达到材料本身的最大吸附量时,其对重金属的吸附能力将大大降低。当流出体积为200BV时,

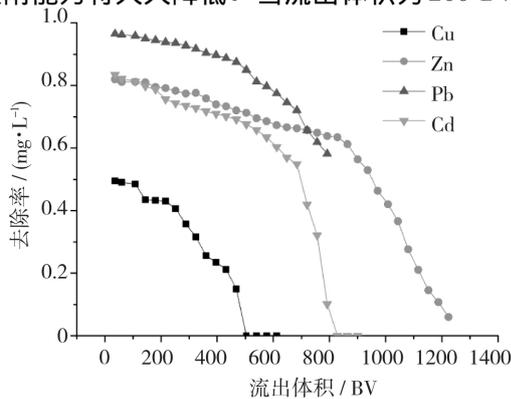


图14 D401树脂对沼液中重金属的柱吸附效果

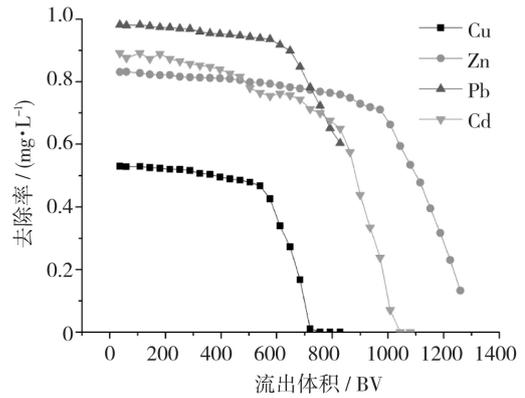


图15 LSC-500树脂对沼液中重金属的柱吸附效果

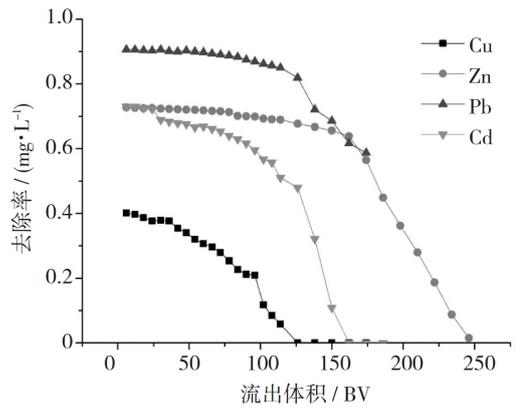


图16 沸石对沼液中重金属的柱吸附效果

沸石处理后的沼液中重金属的浓度远远高于其他两种吸附剂处理后的沼液中重金属的浓度,表明沸石对于沼液中重金属的吸附能力是这3种吸附剂中最差的。这与投加量实验中沸石吸附效果最差相对应。通过比较流出体积相同时出水中重金属的浓度可以说明,LSC-500树脂对Cu<sup>2+</sup>,Zn<sup>2+</sup>,Pb<sup>2+</sup>,Cd<sup>2+</sup>4种重金属的吸附能力略高于D401树脂。

3 结论

(1) 有机吸附剂(LSC-500和D401)对沼液中重金属吸附能力远高于无机吸附剂(沸石)。

(2) 由于实际沼液中成分复杂,有机吸附剂(LSC-500和D401)对实际沼液中重金属的吸附能力小于对模拟沼液中重金属的吸附能力。吸附剂对重金属的吸附受到温度、pH值、竞争离子等多种因素的影响,实际沼液的成分、物化性质对吸附的影响有待研究。

(3) 在酸性条件下,有机吸附剂对重金属的吸附效果较好。D401树脂吸附模拟沼液中Cu<sup>2+</sup>最佳pH值在4~4.5之间,吸附模拟沼液中Zn<sup>2+</sup>,Pb<sup>2+</sup>,

$\text{Cd}^{2+}$  最佳 pH 值在 5~5.5 之间, pH 值 <4 时形成质子, 以及 pH 值过高时重金属离子的络合水解作用都会影响吸附剂对重金属的吸附, pH 值对吸附剂吸附模拟沼液中重金属的影响大于吸附实际沼液中重金属的影响。

(4) 在一定条件下, D401 对模拟沼液中  $\text{Cu}^{2+}$  有深度去除能力。吸附动力学过程较快, 且符合准二级动力学方程, 相关系数  $R^2 > 0.99$ ; D401 树脂对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附符合 Langmuir 吸附模型, 对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附符合 Freundlich 吸附模型。

#### 参考文献:

- [1] 朱红艳, 张雅萍. 畜禽养殖业环境污染与治理 [J]. 中国畜禽种业, 2016, 12: 50.
- [2] 卢凤娟, 武毅冰. 沼气工程对畜禽粪便污染环境成本的控制效果 [J]. 中国科技博览, 2015.
- [3] 沼液还田对植物及其水土环境的影响研究 [M]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [4] 姜丽娜, 王强, 陈丁江, 等. 沼液稻田消解对水稻生产、土壤与环境安全影响研究 [J]. 农业环境科学学报, 2011, 30: 1328-1336.
- [5] 李元高, 潘海敏, 敬巧巧. 畜禽养殖废水厌氧发酵沼液及沼渣成分研究 [J]. 科技资讯, 2016, 14: 53-57.
- [6] 冯灵芝. 沼液资源化利用及存在问题 [J]. 农技服务, 2017, 34: 123-126.
- [7] Bernet N, Delgenes N, Akunna JC, et al. Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater [J]. Water Research, 2000, 34: 611-619.
- [8] 杨剑, 邓超冰, 洗萍, 等. SBR 处理猪场废水厌氧消化液脱氮工艺的优化 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32: 174-177.
- [9] 王海东, 方凤满, 谢宏芳. 中国水体重金属污染研究现状与展望 [J]. 广东微量元素科学, 2010, 17: 14-18.
- [10] 田野, 刘鹰. 壳聚糖基吸附材料的制备及其移除水体重金属的应用研究进展 [J]. 海洋科学, 2018, 42: 167-176.
- [11] Ge F, Li M M, Ye H, et al. Effective removal of heavy metal ions Cd, Zn, Pb, Cu from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211-212: 366-372.
- [12] Nicholson F A, Chambers B J, Williams J R, et al. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales [J]. Bioresource Technology, 1999, 70: 23-31.
- [13] 李尧琴, 杨丽军, 张乃华. 养猪场沼液重金属含量及安全性分析 [J]. 农业资源与环境学报, 2012, 29: 106-108.
- [14] 乔小宇, 李洪, 李华昌, 等. D401 螯合树脂柱分离富集 ICP-OES 法测定水中的痕量  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  [J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42: 18-20.
- [15] Yokoigawa K, Inoue K, Okubo Y, et al. Primers for Amplifying an Alanine Racemase Gene Fragment to Detect *E. coli* Strains in Foods [J]. Journal of Food Science, 2010, 64: 571-575.
- [16] Meng Q, Chen H, Lin J, et al. Zeolite A synthesized from alkaline assisted pre-activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial wastewater [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 56: 254-262.
- [17] 赵光辉, 姬亚东, 李便琴. D401 螯合树脂除氟方法及工艺研究 [J]. 图书情报导刊, 2002, 12: 141-143.
- [18] 胡珂图. 鄱阳湖湿地土壤重金属形态分布特征及吸附/解吸机理研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2014.
- [19] 罗洁文, 黄玫英, 殷丹阳, 等. 类芦对铅镉的吸附动力特性及亚细胞分布规律研究 [J]. 农业环境科学学报, 2016, 35: 1451-1457.
- [20] 何炳林, 史作清. 大孔离子交换树脂及新型吸附树脂的结构与性能 [J]. 高分子通报, 2005: 13-9.
- [21] 任丹丹, 李佰磊, 王添娇, 等. D401 树脂脱除扇贝废弃物酶解液重金属的研究 [J]. 食品工业科技, 2013, 34: 139-141.
- [22] 食源性大肠杆菌的 PCR 检测 [D]. 杨凌: 西北农林大学, 2011.
- [23] 于会云. 磁性聚合物吸附剂的制备及其对铜离子的吸附研究 [D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [24] 罗凡, 董滨, 毕研斌, 等. 螯合树脂吸附金属阳离子的应用及其研究进展 [J]. 水处理技术, 2011, 37: 23-27.
- [25] 周纯洁, 王帅, 郑茹. 高分子螯合剂的制备及应用研究进展 [J]. 应用化工, 2016, 45: 1946-1949.