

重金属离子废水的处理技术进展

田素燕

(青海省安全生产科学技术中心,青海 西宁 810008)

摘要: 重金属离子废水的排放是造成水污染的主要来源,对经济社会已经造成了很大的危害。综述了重金属离子废水处理的研究现状,对目前重金属离子废水常用的处理方法包括沉淀法、生物法、吸附法、絮凝法、离子交换法等技术进行了介绍和评述,同时展望了重金属离子废水处理的未来发展趋势。

关键词: 重金属离子; 废水处理; 工艺技术

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)04-0067-06

引言

随着工业的快速发展和城市化进程的加快,越来越多的工矿企业废水、生活污水等未经适当处理就直接排放,引起水域的重金属污染^[1]。重金属废水主要来自矿山坑内排水、废矿场淋浸水、有色金属冶炼厂除尘排水以及电解、农药、医药、烟草、油漆、颜料等工业废水^[2-4]。

重金属是对生态环境危害极大的一类污染物,各种重金属污染物进入水体,对环境和人体健康产生了巨大影响。重金属污染与其他有机化合物的污染不同,不少有机化合物可以通过自然界物理、化学或生物的净化,使其有害性降低或解除,而重金属是一类极具潜在危害的污染物,具有如下特点^[5]。1) 毒性具有长期持续性。某些重金属虽只有微量浓度,但可在微生物作用下,转化为毒性更强的有机化合物。例

如无机汞在天然水体中可被微生物转化为毒性更强的甲基汞。2) 经生物可大量富集,这种生物富集特性是重金属废水污染的突出特点。有的重金属,富集倍数可达上万倍,通过食物链在人体器官中积累造成慢性中毒,严重危害人体健康。3) 重金属无论采用何种处理方法都不能降解,故重金属废水污染后,危害持续时间长。近年来,重金属元素的累积效应越来越突出^[6]。根据环境保护部门公布的全国废水排放情况统计,2010年全国废水排放总量 6.173×10^{10} t,比上年增加4.7%;工业废水排放量 2.375×10^{10} t,比上年增加1.3%。在全国废水中汞、镉、六价铬、铅、砷的排放总量达到 3.4485×10^2 t(表1)^[4]。一系列水环境安全事件的发生,给人们敲响了警钟。随着国家对生态友好和可持续发展战略的逐步推动和实施,解决重金属污染问题已经成为重金属污染研究领域的重点。

表1 2010年全国废水中重金属含量

Table 1 Heavy metals content from the national wastewater in 2010

t

年 度	汞	镉	六价铬	铅	砷
2010	1.05	30.1	54.8	140.8	118.1

收稿日期: 2012-06-11; 修回日期: 2012-06-26

作者简介: 田素燕(1982-),女,工程师,从事化工、冶金、金属非金属矿山生产安全评价和安全生产技术研究。E-mail: tian-suyan198289@163.com。

面对日益严重的重金属离子废水污染,多种处理方法已经被应用于去除水中重金属离子。本文主要对目前常用的重金属离子废水的处理方法及其工艺技术进行了总结与评价。

1 重金属废水处理现状研究

目前重金属离子废水常用的处理方法有沉淀法、生物法、吸附法、絮凝法和离子交换法等。

1.1 沉淀法

沉淀法就是通过化学反应使重金属离子变成不溶性物质而沉淀分离出来。根据不同的重金属离子特性,选择合适的沉淀剂实现重金属离子从液体中的分离,比如氢氧化物沉淀法、硫化物沉淀法等。马彦峰等^[7]分别采用氢氧化钠和氢氧化钙为沉淀剂,对重金属离子废水进行沉降研究,结果表明通过调节氢氧化钠、氢氧化钙的加入量,可以实现废水中重金属离子的沉降,在沉降体系中增加助凝剂还有利于废水中重金属离子的沉降。对于两性的重金属离子,由于氢氧化钠为强碱可以使沉淀再溶解,因此氢氧化钠对两性重金属离子的沉降效果比氢氧化钙差。虽然氢氧化物沉淀法可以实现重金属离子从废水中的分离,但氢氧化物沉淀法存在不少缺点^[8]。氢氧化物对稀溶液中重金属去除效果不好;金属氢氧化物容易反溶;配位和整合作用使得沉淀不完全;沉淀体积量大、含水率高、过滤困难;填埋处理重金属沉淀物成本高,重金属在环境中长期存在。氢氧化物目前在重金属离子废水处理领域已很少被应用。雷兆武等^[8]采用硫化钠为沉淀剂对含 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子的废水处理进行了研究,结果表明由于不同重金属硫化物的溶度积不同,因此在废水处理过程中可以通过控制硫化钠的加入量来实现不同重金属离子的顺次分离。

近十几年来,出现了铁氧体共沉淀处理重金属离子污水的方法。该方法能够使废水中的各种重金属离子形成铁氧体晶粒一起沉淀析出,使废水得到净化,同时在形成沉淀后,可通过磁力分离达到较好的分离效果。赵如金

等^[9]采用铁氧体法处理重金属废水,发现重金属的半径接近铁离子,或 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{M}^{2+})$ 的值越大,磁性产物中重金属的回收率、磁性产物的稳定性、饱和磁化率就越大,且处理后的废水中各种金属离子的质量浓度均达到污水综合排放指标。絮凝作用也应用于重金属离子废水的处理中,通过与具有净化功能的天然矿物联合,改性后可形成性能更优的絮凝材料。张勇^[10]采用生物絮凝剂对含铬废水进行处理,铬的去除率达到 99% 以上。

沉淀法在处理重金属离子废水领域中,虽然存在许多优点,如去除范围广、效率高、经济简便等,但是由于沉淀法在处理重金属离子废水的过程中容易产生二次污染,且消耗大量的沉淀剂,因此该方法目前已经逐渐被其他方法所取代。

1.2 生物方法

近十年来,用生物(如细菌、真菌、藻类、酵母等)经处理加工成生物吸附剂,用于处理含重金属废水已成为环境工程领域的一个研究热点。生物吸附法是利用生物体的化学结构及成分特性来吸附溶于水的重金属离子。与其他方法相比,生物法具有以下优点:生物吸附剂可以降解,不会发生二次污染;生物吸附剂来源广泛,容易获取,且价格便宜;生物吸附剂易解吸,能够有效回收重金属离子。刘桂萍^[11]等从农药厂土壤中分离得到对 Pb^{2+} 吸附能力较强的一株霉菌 HM6,对水体中 Pb^{2+} 进行去除试验。结果表明,该霉菌培养 72 h 后,当 Pb^{2+} 的初始质量浓度为 100 mg/L,在最佳吸附条件下,吸附力和去除率分别可达到 40 mg/L 和 80% 以上。张慧等^[12]从电镀废水中分离出具有还原作用的菌株,并研究了对 Cr^{6+} 的吸附特性,结果表明在 $\text{pH} = 2$ 时,对于 Cr^{6+} 的起始浓度为 20 mg/L 时,其吸附率高达 97.9%;同时当菌株采用稀盐酸浸泡后,可明显提高菌体的吸附率。陈勇生等^[13]报道盐泽螺旋藻和啤酒酵母菌对 Cd^{2+} 有很强的吸附能力,对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 两种金属离子也有较明显的吸附作用。

生物法在处理重金属离子废水过程中对某些特定的重金属离子具有选择性,但采用的菌

种繁殖速度慢,一段时间后废水中的浮游生物增加,且生物吸附剂的机械强度弱、化学稳定性差,因此该方法未能被广泛的应用于工业重金属离子废水的处理中。生物吸附剂实现规模化应用还需要进一步的研究。

1.3 吸附法

吸附法实质上是利用多孔性固体吸附剂吸附废水中的重金属离子。由于吸附剂具有很多微孔和很大比表面积,因此其吸附能力很强,是很好去除废水中重金属离子的材料。

活性炭作为一种比表面积高、孔容大、孔径分布可控、表面化学性质可调、高吸附容量、物理化学性质稳定和高机械强度的吸附剂,可针对重金属离子物理化学性质以及所处化学环境的不同,对活性炭的物理结构和表面化学性质进行有针对性的调控,以实现活性炭对废水中重金属离子的快速、高效吸附。活性炭作为一种优良的吸附剂,在处理重金属离子废水方面表现出以下优点^[14]:无需添加任何氧化剂、絮凝剂等化学试剂;吸附容量大,处理效果好;对重金属离子的吸附稳定性好,选择性高;可与难被自然界微生物降解的重金属离子一起填埋,防止再次污染水体;成本低,操作简便灵活;活性炭可经再生后循环使用,同时实现对重金属离子的回收。近年来,在该领域对活性炭吸附重金属离子的过程、机理研究不断被报道。公绪金等^[15]对活性炭吸附水中六价铬的机理及影响因素进行了研究。研究结果表明,活性炭吸附水中六价铬的首要吸附机理为Cr(VI)在活性炭表面的接触还原作用,并伴随着Cr(III)在活性炭表面的离子交换吸附;pH值影响着Cr(VI)的接触还原作用以及活性炭表面官能团质子化作用,pH值越低,Cr(VI)的还原反应越充分,活性炭表面官能团的质子化作用就越强,大多数活性炭在pH=1~4范围对Cr(VI)的吸附容量达到峰值。秦恒飞等^[16]将活性炭先经硝酸回流蒸煮,后经硫化钠微波焙烧改性,使其对Pb²⁺的最大吸附量达到129.5 mg/g,去除率达到94.5%。随着新型活性炭材料的不断研发和吸附技术的日益成熟,活性炭吸附法必将更加广泛地应用于重金属离子的废水处理

中。

矿物材料作为一种易得、高效、廉价的吸附剂在重金属离子废水处理领域越来越受到关注。近年来,发现矿物材料具有强大的吸附能力,如膨润土、蒙脱石、硅藻土等。施惠生等^[17]用膨润土吸附重金属离子Pb²⁺、Zn²⁺、Cr⁶⁺、Cd²⁺时,发现膨润土对Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺的吸附效果要好于Cr⁶⁺,原因是Cr⁶⁺的存在形式不同于其他重金属离子。

吸附法在处理重金属离子中得到广泛的应用,目前该方法的研究热点主要表现在吸附剂的改性处理上。通过选取不同的手段和物质对吸附剂进行无机、有机改性,可以有效提高吸附剂在重金属离子废水处理过程中的选择性,从而实现重金属离子废水中不同重金属离子的逐一提取分离。

1.4 絮凝法

絮凝法是重金属离子废水处理的方法之一,主要是通过添加试剂使得废水中的胶体粒子稳定性变差,从而聚沉沉淀下来。为增加粒子的尺寸,絮凝过程用于将不稳定的粒子变为固相絮凝物。这一过程包括调节体系的pH值以及加入含铁或铝盐的絮凝剂,以克服离子间排斥导致的稳定作用。

絮凝法处理重金属离子废水的研究过程中,絮凝剂主要分为高分子絮凝剂和微生物絮凝剂两类。高分子絮凝剂是目前重金属离子废水处理过程中应用得较传统的絮凝剂,而通常微生物絮凝剂主要分为3大类:胞外代谢产物絮凝剂、胞内提取物絮凝剂和菌体絮凝剂。

段丽丽等^[18]研究了高分子重金属絮凝剂交联淀粉-接枝丙烯酰胺-共聚黄原酸钠(CSAX)的除铜、除浊性能及其影响因素,并与不溶性淀粉丙烯酰胺接枝共聚物(ISA)、不溶性淀粉黄原酸钠(ISX)两种絮凝剂进行了比较。结果表明,CSAX兼具ISA和ISX的优点,具有很好的除铜、除浊性能,该絮凝剂对铜的去除具有一定的化学计量关系;pH值对Cu²⁺的去除有一定影响,在pH=2.0~5.0时,在相同投药量下,pH值越高,Cu²⁺的去除率越高。

微生物分泌到胞外的主要成分为多糖和少

量的肽、蛋白质、脂类及其复合物等,高聚物分子通过吸附、络合和氧化还原等方式固定金属离子,高聚物分子间所形成的网状结构有助于对重金属离子的絮凝过程,这些物质称之为胞外代谢产物絮凝剂^[19]。苏春彦等^[20]用从天然水中获得的优势菌生物膜的胞外聚合物絮凝剂,对胞外聚合物及其分离得到的胞外多糖和胞外蛋白质对铅的絮凝特性及吸附机理进行了探讨。胞外聚合物及其中的胞外多糖和蛋白质在 20℃, pH=6.0±0.1, 吸附平衡时间为 6 h, 对铅的最大吸附量分别为 23.64、15.8 和 3.48 mg/g。通过红外光谱分析得出,胞外蛋白质的氨基、酰胺基,胞外多糖的羟基、酰胺基等是胞外聚合物吸附铅离子过程中起关键作用的化学基团。

胞内物质泛指细胞壁、细胞膜、细胞质和核物质。目前研究的主要趋势是从细胞壁内提取已经成熟应用的高分子物质为絮凝剂,其典型代表是甲壳素和壳聚糖。研究表明^[21],壳聚糖对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子的吸附率在 94% 以上,对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附率也在 75% 以上。嵇胜全等^[22]制备了 N-羧乙基壳聚糖,并研究了其对重金属汞离子的吸附效果以及吸附机理。研究结果表明,N-羧乙基壳聚糖是一种两性的壳聚糖衍生物,具有生物相容性、生物降解性、无毒性等特点,对 Hg^{2+} 表现出了良好的吸附性能。

菌体絮凝剂对重金属离子的絮凝主要是通过生物吸附的方式实现的。菌体对重金属的吸附主要取决于两个方面,一是菌体吸附剂本身的特性,二是金属离子对菌体的亲和性。大量研究表明,细菌、真菌和藻类等微生物对重金属离子有较强的吸附能力。

微生物絮凝剂在处理重金属离子废水方面较传统高分子絮凝剂具有高效、无毒、易于生物降解、絮凝对象广泛、使用后无二次污染等独特的优点,可部分或全部取代现有的高分子絮凝剂,市场前景广泛,势必成为今后絮凝法处理重金属离子废水的主要方法之一。

1.5 离子交换法

离子交换法是处理重金属离子废水的常用

方法之一。在该方法中,离子交换发生在固体与液相之间,不溶性的物质(树脂)从重金属离子废水中除去离子,同时以相同价态释放出离子而树脂的结构并无变化。离子交换法处理重金属离子废水,近年来在其研究领域备受关注。离子交换树脂是一种含有活性基团的合成功能高分子材料,它是由交联的高分子共聚物引入不同性质的离子交换基团而成。离子交换树脂具有交换、选择、吸附和催化等功能。近年来,随着离子交换技术的不断发展,在树脂合成方面,除凝胶型树脂性能有很大改进外,还合成了交换速度快、机械强度大、抗污染能力强和化学稳定性好的大孔离子树脂,使离子交换树脂在废水处理领域的应用不断扩大,越来越显示出其优越性。

计建洪^[23]以 Cu^{2+} 为例,分别采用大孔型强酸性阳离子树脂和强酸性凝胶型阳离子树脂处理重金属离子废水,主要考查了流速、溶液的起始 pH 值、温度等因素对离子交换树脂去除 Cu^{2+} 效果的影响。实验表明,凝胶型离子交换树脂和大孔型离子交换树脂相比,因为孔径相差十分悬殊,所以大孔型树脂的孔道扩散速率要比凝胶型树脂快得多。在较高的温度下有利于离子交换反应的进行,废水初始 pH 值为 5.0~6.0 进行处理,效果最好。徐婷婷等^[24]综述了离子交换技术在电解锰工业废水中的应用,对离子交换树脂的选型、pH 值、原始浓度、树脂用量、接触时间、运行条件等各因素进行了分析和比较,为离子交换法处理电解锰工业废水提供了技术资料。

离子交换法在处理重金属离子废水领域表现出不可替代的优点,在处理过程中没有因化学沉淀而产生废浆处理问题,大大降低了处理过程中的操作费用,有利于废水处理工业化。但是由于离子交换树脂具有选择性,因此该方法具有一定的针对性,并不能对所有离子交换有效,因此在实际应用中受到一定程度的限制。

2 重金属离子废水处理的发展趋势

随着重金属离子废水处理技术研究的深

入,近年来重金属离子废水处理呈现出新的发展趋势。重金属离子废水处理正在从“末端治理”向“源头控制—过程调控—末端治理”技术集成方向发展。末端治理往往不能从根本上消除污染,而只是污染物在不同介质中的转移,特别是有毒有害的物质,往往在新的介质中转化为新的污染物,容易造成二次污染。通过源头控制技术、过程调控技术、废水处理回收利用技术的综合研究,可形成重金属离子废水集成控制技术。重金属离子废水处理过程目前正从单纯的达标排放向回收有价值金属和水资源方向发展。目前重金属离子废水处理工艺大多为沉淀法、吸附法等。废水处理后达标排放,不仅浪费了废水中的有价值金属资源,同时由于将重金属离子从水中转移到沉淀渣或吸附渣中,造成了二次污染。因此从废水中回收有价值金属资源,然后将处理后的水资源回收利用成为今后的发展趋势。

膜分离技术可以实现重金属离子废水中有价值金属以及处理后水资源的回收利用。膜分离过程是一个高效、环保的分离过程,具有以下优点:膜分离不发生相变化,能耗相对较低;膜分离过程是在常温和压力的驱动下进行的,有效成分损失极小;膜分离过程高效,适用范围广;以压力作为膜分离的推动力,分离装置简单,分离效率高,操作控制简单,维修方便。因此膜分离技术在重金属离子废水处理领域越来越受到关注。Hah等^[25]对含 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的模拟废水进行了纳滤研究,结果表明该技术对两种离子的平均截留率为97%,渗透液水质良好,可进一步回收利用。未来膜分离技术的发展趋势主要为研究开发与之相适应的新型膜材料、膜规格及其膜件,制作膜设备,实现重金属离子废水分别进行膜处理回收与综合废水膜分离排放相结合的废水分级处理工艺。

3 总 结

本文综述了重金属离子废水的处理工艺和技术,详细叙述了沉淀法、生物方法、吸附法、絮凝法、离子交换法的优点及不足,针对重金属离子废水处理技术进行了展望。重金属离子废水

处理模式从“末端治理”到“源头控制—过程调控—末端治理”技术集成方向的转变,可以从本质上实现重金属离子废水的处理。膜分离技术在重金属离子废水处理过程中表现出较好的应用前景,随着研究的进一步深入,膜分离技术在未来必将被广泛应用于重金属离子废水处理领域。

参考文献:

- [1] 陈静生,王飞跃. 中国东部河流沉积物中重金属含量与沉积物主要性质的关系[J]. 环境化学,1996,15(1): 8-12.
- [2] 杨建设,牛显春,潘志平. 茂名近海养殖水中盐分悬浮物及重金属铬的监测[J]. 茂名学院报,2004,14(4): 1-5.
- [3] 简敏菲,游海. 鄱阳湖水土环境及其水生维管束植物重金属污染[J]. 长江流域资源与环境,2004,13(6): 589-593.
- [4] 环境保护部. 中国环境状况公报[R]. 2011.
- [5] 周怀东,彭文启. 水污染与水环境修复[M]. 北京:化学工业出版社,2005,156-162.
- [6] Zeng X B, Li L F, Mei X R. Heavy metal content in Chinese vegetable plantation land soils and related source analysis[J]. Agricultural Sciences in China, 2008, 7(9): 1115-1126.
- [7] 马彦峰,吴韶华,单连斌. 沉淀法处理含重金属污水的研究[J]. 环境保护科学, 1998, 24(3): 1-3.
- [8] 雷兆武,孙颖. 矿山酸性废水重金属沉淀分离研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(11): 59-61.
- [9] 赵如金,吴春莺. 常温铁氧体处理重金属离子废水研究[J]. 化工环保, 2005, 25(4): 263-266.
- [10] 张勇. 生物絮凝剂法在废水处理中的应用研究[J]. 广州化工, 2006, 34(5): 60-62.
- [11] 刘桂萍,刘长风,关丽杰. 霉菌菌丝球对 Pb^{2+} 的吸附研究[J]. 沈阳化学学报, 2006, 19(2): 93-96.
- [12] 张慧,戴友芝,刘剑. 曲霉菌体吸附剂对水中6价铬研究[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(2): 37-39.
- [13] 陈勇生,孙启俊,王大力. 啤酒酵母菌、盐泽螺旋藻对重金属离子的吸附研究[J]. 上海环境科学, 1998, 17(7): 14-17.
- [14] 万柳,徐海林. 活性炭吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 能源环境保护, 2011, 25(5): 20-22.
- [15] 公绪金,李伟光,张妍妍,等. 活性炭吸附水中六价铬机理及影响因素[J]. 山东建筑大学学报, 2011, 26(4): 396-402.
- [16] 秦恒飞,刘婷逢,周建斌. $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{HNO}_3$ 改性活性炭对水中低浓度 Pb^{2+} 吸附性能的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(2): 306-310.

- [17] 施惠生,刘艳红. 膨润土对重金属离子 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 Cd^{2+} 的吸附性能[J]. 建筑材料学报, 2006, 9(5): 507–510.
- [18] 段丽丽,常青. 高分子重金属絮凝剂 CSAX 除铜、除油性能研究[J]. 环境化学, 2008, 27(1): 60–63.
- [19] 宋京津,李科林. 微生物絮凝剂在重金属废水处理方面的研究进展[J]. 精细化工中间体, 2011, 41(2): 14–16.
- [20] 苏春彦,康春莉,郭平. 天然水中优势菌胞外聚合物及其中主要成分对铅的吸附[J]. 应用化学, 2008, 25(1): 1–4.
- [21] 郑怀礼. 生物絮凝剂与絮凝技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [22] 嵇胜全,朱爱萍,潘颖楠. N-羧乙基壳聚糖对重金属汞离子絮凝效果的研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(10): 71–74.
- [23] 计建洪. 离子交换树脂处理重金属污染的水[J]. 天津化工, 2011, 25(2): 60–62.
- [24] 徐婷婷,杨敏,于旭青,等. 离子交换技术在电解锰工业废水处理中的应用[J]. 污染防治技术, 2009, 22(3): 62–64.
- [25] Qdais H A, Moussa H. Removal of heavy metals from waste water by membrane processes a comparative study[J]. Desalination, 2004, 164(2): 105–110.

Progress for Treatment of Wastewater Containing Heavy Metals

TIAN Su-yan

(Qinghai Science and Technology Center of Production Safety, Xining, 810008, China)

Abstract: The wastewater containing heavy metals discharged was the main source of water pollution, which caused harm to human society. In this paper, the research status of treatment for wastewater containing heavy metals was overviewed. The common methods for treatment of heavy metals wastewater such as sedimentation, biological process, adsorption method, flocculence and ion exchange technique were introduced and commented. At last, the future trends for treatment of heavy metals wastewater were also predicted.

Key words: Heavy metal ion; Wastewater treatment; Technology

(上接第 62 页)

Research Progress of Sodium Borohydride Electrochemical Preparation

ZHOU Yong-quan^{1,2}, FANG Yan¹, FANG Chun-hui¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100049, China)

Abstract: In present paper, electrochemical hydroboration were reviewed, sodium borohydride synthesis with sodium metaborate through electrolysis were focused, and the effects of electrode materials, electrolyte, electrolytic cell, membrane and additives on the electrolysis were checked detailedly. Reproducibility and the mechanism for sodium metaborate electrochemical reduction are summarizes, some directions for further study were given.

Key words: Hydroboration; Fuel cells; Electrolysis; Review