

重金属废水污染及其治理技术进展

郭轶琼, 宋 丽

(中海油天津化工研究设计院, 天津 300131)

摘 要: 重金属污染给生态环境及人类健康带来了极大的危害。重金属污染, 根据其元素种类、含量以及存在形态的不同, 采用不同的方法进行治疗。本文综述了传统化学法、物理化学法及生物法等重金属污染水体治理技术的进展。最后指出了重金属污染治理的发展方向, 认为物理化学法及生物絮凝法在重金属水处理中有广泛的应用空间, 组合工艺是提高重金属分离效率的一种可行方法。

关键词: 重金属; 污染; 废水处理

Heavy Metal Pollution and Advances in Treatment Technology

GUO Yi-qiong, SONG Li

(CNOOC Tianjin Chemical Research & Design Institute, Tianjin 300131, China)

Abstract: Heavy metal pollution did an extreme harm to environment and human health. According to the different of element type, content and the existence forms, different methods can be used in wastewater treatment of heavy metal. The progress in the heavy metal pollution treatments in water was described, such as the traditional chemical methods, physical-chemical methods and biological methods. Finally, a brief discussion on future developments was proposed. The methods of physical-chemical and biological flocculants were pointed out, which had wild prospect application of heavy metal pollution water treatment. Combine process was a feasible method in improving efficiency of heavy metals separating.

Key words: heavy metal; pollution; wastewater treatment

重金属在环境与健康领域主要是指汞 (Hg)、镉 (Cd)、铅 (Pb)、铬 (Cr)、砷 (As) 等生物毒性显著的元素, 也泛指铜 (Cu)、锌 (Zn)、钴 (Co)、镍 (Ni) 等一般重金属^[1], 它们以多种物理和化学形态存在于水体、土壤及大气等环境之中, 并在环境中产生迁移和积累。水体重金属人为污染源主要是矿山开采、金属冶炼、金属加工及化工生产废水、施用农药化肥和生活垃圾等。过量重金属在食物链中的生物富集, 对自然环境、生态系统及人体健康造成危害, 关系到食品安全^[2]、生物安全^[3]和生态安全^[4]。对水体中过量重金属的有效治理, 是降低生物链中其他动植物体内重金属含量的关键, 故重金属污染治理逐渐成为研究的热点问题^[5], 人们采取了多种方法对重金属废水进行处理并对受污染的水体进行修复。

1 重金属废水治理技术进展

目前, 重金属污染水体的治理技术主要有三种: 化学法、物理化学法及生物法。根据废水中重金属浓度、存在的形态以及不同来源废水的特性, 采用不同技术处理。

1.1 化学法

化学法主要包括化学沉淀法和氧化还原法。该法主要适用于处理重金属离子浓度含量较高的废水^[6]。

1.1.1 化学沉淀法

化学沉淀法在去除废水中重金属的应用最为广泛, 其原理是通过化学反应使废水中呈溶解状态的重金属转变为不溶于水的重金属化合物, 通过过滤和沉淀等方法使沉淀物从水溶液中去。该法包括中和沉淀法、中和凝聚沉淀法、硫化物沉淀法、钼盐沉淀法、铁氧体共沉淀法^[7]。由于受沉淀剂和环境条件的影响, 采用沉淀法处理后的出水浓度往往达不到要求, 需作进一步处理。另外, 产生的沉淀物必须很好地处理与处置, 否则会造成二次污染。段丽丽^[8]等总结并改进了淀粉黄原酸酯—丙烯酰胺接枝共聚物高分子重金属絮凝剂^[9], 用新型的交联淀粉黄原酸酯—丙烯酰胺接枝共聚物 (CSAX) 高分子重金属絮凝剂进行除铜、除浊性能研究, 研究表明, 高分子重金属絮凝剂 CSAX 能有效地去除水中的 Cu^{2+} 。钱功明^[10]等将天然磷灰石改性得到性能优良的颗粒水处理剂去除废水中铅离子, 该水处理剂去除 Pb^{2+} 能力可达 100 mg/L 以上, 且不产生二次污染。

1.1.2 氧化还原法

氧化还原法一般作为重金属废水的预处理方法使用。氧化还原法根据重金属离子的性质, 分为两个方向。一是利用重金属的多种价态, 在废水中加入氧化剂或还原剂, 通过氧化、还原反应使重金属离子向更易生成沉淀或毒性较小的价态转换后再沉淀去除^[7]。常用的还原剂有铁屑、铜屑、硫酸亚铁、亚硫酸

作者简介: 郭轶琼 (1981 -), 女, 研究生, 助理工程师。E-mail: guoyiqiong936@tom.com

氢钠、硼氢化钠等,常用的氧化剂有液氯、空气、臭氧等^[11]。彭荣华^[12]等用绿矾作还原剂,电石渣作中和剂,对还原—絮凝沉淀法处理含铬电镀废水进行了研究,处理后的水样中各重金属离子浓度及总铬含量均低于国家排放标准。二是利用金属的电化学性质,在阴极得电子被还原,使金属离子从相对高浓度的溶液分离出来。该方法有利于重金属回收,但消耗能量大。Amstrong^[13]等研究表明:三十多种金属离子可从水溶液中电沉积到阴极上,包括贵金属和重金属。李峥^[14]等人采用微电解法处理含 Cr^{6+} 电镀废水,利用低电位的Fe与高电位的C在废水中产生电位差,形成无数微小原电池,在阳极生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 将 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ,然后进行氧化絮凝沉淀,收到良好的处理效果并降低了成本。

1.2 物理化学法

物理化学法主要包括离子交换法、吸附法和膜分离技术。该法主要适用于处理重金属离子浓度含量较低的废水^[6]。

1.2.1 离子交换法

离子交换法是交换剂上的离子同水中的重金属离子进行交换,达到去除水中重金属离子的目的。离子交换法是一种重要的电镀废水治理方法。随着新型大孔型离子交换树脂和离子交换连续化工艺的不断涌现,在电镀废水深度处理、高价金属镍盐的回收等方面,离子交换法越来越展现出其优势^[15]。天津经济技术开发区电镀废水处理中心采用离子交换车载移动处理装置对电镀废水进行处理,取得了不错的效果^[16]。

1.2.2 吸附法

吸附法是应用多孔吸附材料通过离子螯合、络合等作用吸附废水中重金属的一种方法。活性炭^[17]是传统常用的吸附剂,对重金属的吸附能力强,去除率高,但价格贵,应用受到限制。近年来,人们寻找了许多天然吸附剂,如膨润土^[18]、矿物材料^[19]、果胶^[20]等并研制了很多新型吸附剂^[21-22]。吸附法不但对重金属的吸附效果好而且操作简单,吸附剂可循环利用。郑怀礼^[23]等探讨了自制有机高分子重金属捕集絮凝剂 Cu^{3+} 对铜离子、铅离子的捕集机理,研究了其处理含铜离子、铅离子废水的处理条件,处理后的废水可达国家一级排放标准。田忠^[24]等以 NaHSO_3 作还原剂,重金属捕集沉淀剂DTCR做螯合剂,处理含有重金属离子的电镀废水,处理后的废水达国家排放标准,且沉淀溶出率低,化学性质稳定,不会造成二次污染,是一种有效的电镀废水处理办法。

1.2.3 膜分离技术

膜分离法具有节能、无相变、设备简单、操作方便等优点,已被用于电镀废水^[25]处理及有效物质回收等方面。膜分离技术在重金属水处理中的应用包括电渗析法、液膜法、纳滤法、超低压反渗透法、胶束增强超滤法等。电极极化、结垢和腐蚀等是膜分离法在运行中遇到的问题。黄万抚^[26]等利用反渗透法处理矿山含 Cu^{2+} 废水,试验研究表明该技术能实现废水净化并可回收其中的重金属。陈桂娥^[27]等用纳滤膜处理镀铬废水,在低压和废水浓度较低的情况下, Cu^{2+} 的截留率可达99%以上,达到了回用目的。任源^[28]等制备 Al_2O_3 微孔陶瓷膜处理电镀废水,经处理后水中Ni、Cu、Cr的浓度满足处理要求。

1.3 生物法

生化法包括生物絮凝、生物吸附、植物修复法等。微生物处

理含重金属废水,成本低、效益高、不造成二次污染、有利于生态环境的改善,在污水解毒方面有特殊的竞争优势。

1.3.1 生物絮凝法

生物絮凝法是利用微生物或微生物产生的代谢物,进行絮凝沉淀的一种除污方法。微生物絮凝剂是由微生物自身构成的,具有高效絮凝作用的天然高分子物。目前开发出具有絮凝作用的微生物有细菌、霉菌、放线菌、酵母菌和藻类等共17种,其中对重金属有絮凝作用的有12种^[6]。淀粉黄原酸酯,特别是对不溶性淀粉黄原酸酯能从水溶液中吸附和解吸重金属、氰化物等,是性能优良的天然高分子有机改性絮凝剂,处理废水时无残余硫化物存在,在处理污水中重金属研究已成为国内外研究热点^[29]。张娜^[30]等以天然高分子壳聚糖复配而成新型高效复合絮凝剂,在不同的工业污水处理中的应用表明,该絮凝剂对重金属离子的去除率可提高10%~20%,且成本也大幅度下降。

1.3.2 生物吸附法

生物吸附是经过一系列生物化学作用使重金属离子被微生物细胞吸附的过程,这些作用包括络合、螯合、离子交换、吸附等。S. Kiliçarslan^[31]等利用Bacillus sp.对 Cr^{6+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 进行吸附研究,确定了适宜的吸附条件, Pb^{2+} 的吸附效果明显。张玉玲^[32]等利用牛肉膏蛋白胨培养基培养ZYL霉菌对吸附水体中 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 研究表明,ZYL霉菌可用于低温水体中 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 的去除。藻类对重金属离子具有很强的吸附力。在一定条件下绿藻对Cu、Pb、Cd、Hg等重金属离子的去除率达80%~90%^[33]。苏海佳等^[34]将菌丝体作为核心材料,表面包覆壳聚糖薄膜作为吸附介质制备了新型菌丝体包覆吸附剂,不但提高了吸附能力而且降低了水处理剂的生产成本。

1.3.3 植物修复法

植物修复^[35]是一种利用自然生长的植物或者遗传工程培育植物修复重金属污染环境的技术总称。植物去除重金属污染的修复方式有三种:植物固定、植物挥发和植物吸收。通过植物提取、吸收、分解、转化或固定土壤、沉积物、污泥或地表、地下水中的重金属。相对于其他技术,植物修复更适合应用于大面积已污染的水体治理方面,该法实施较简便、成本较低和对环境扰动少。目前,植物修复法在治理土壤中重金属污染方面应用比较广泛^[36]。

2 重金属废水治理技术研究展望

在人类各种工业活动中,重金属的废水排放造成了生态环境的重金属污染。开展重金属污染治理工作,要从源头控制废水中重金属的排放量,同时对已污染的水体进行有效治理。

(1)物理化学法在工业重金属水处理中有广泛的应用空间,不断研究和改善水处理剂和水处理设备来提高重金属吸附效率意义重大,同时对重金属的回收利用领域的研究也被人们所重视。如在废水的重金属浓度较低时,采用膜分离技术可以达到较好的分离效果,为提高膜的利用率和应用范围,可根据分离要求研制新型膜材料、对膜表面进行有效改性,优化膜分离工艺,同时,深入研究传质和膜污染机理;吸附法以其独特的优越性被应用于重金属污染较高的水体治理方面。生物吸附剂和人工合成吸附材料有着良好的应用前景,寻找、培养更多的生物吸附剂,利用物理化学方法进一步提高吸附材料的吸附率和再生能力,对重金属的有效去除以及回收利用有积极意义。

(2)用微生物法处理废水具有安全方便无毒、不产生二次污染、絮凝效果好,且微生物生长快、易于实现工业化等特点。微生物可以通过遗传工程、驯化或构造出具有特殊功能、针对性强的菌株。因此用微生物絮凝法处理重金属污水具有广阔的发展前景。

(3)组合工艺是提高重金属分离效率的一种可行方法。如何利用各种方法的特点,有效的组合各种分离工艺,提高重金属的分离效率是该工艺的关键。如在重金属污染水体治理的方法中,化学法由于可能造成二次污染,且操作条件复杂、不利于重金属的回收利用等原因,限制了该法在污水处理的应用。如将化学法与膜分离技术合理结合,则可降低成本,提高处理效率。

参考文献

- [1] 李爱琴,王阳峰,杨珊娇. 浅谈重金属污染对健康的危害[J]. 河南机电高等专科学校学报, 2005, 13(4): 49 - 50.
- [2] 孙光闻,朱祝军,方学智,等. 我国蔬菜重金属污染现状及治理措施[J]. 北方园艺, 2006(2): 66 - 67.
- [3] 李光辉. 重金属污染对畜禽健康的危害[J]. 中国兽医杂志, 2006, 42(4): 54 - 55.
- [4] 王宏银,束文圣,蓝崇钰. 重金属污染生态学研究现状与展望[J]. 生态学报, 2005, 25(3): 1 - 4.
- [5] Srivastava N K, Majumder C B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 1 - 8.
- [6] 谷腾水网 <http://www.iwatech.com/heavy-metal-sewage/16528.htm>
- [7] 胡海洋. 重金属废水治理技术概况及发展方向[J]. 中国资源综合利用, 2008, 26(2): 22 - 25.
- [8] 段丽丽,常青,郝奎奎,等. 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.
- [9] 刁静茹,常青,王娟. 高分子重金属絮凝剂 SSXA对 Cu^{2+} 的捕集性能研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(11): 1845 - 185.
- [10] 钱功明,钟康年,刘涛. 新型改性磷灰石水处理剂去除废水中铅离子的研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(10): 153 - 157.
- [11] 张建梅. 重金属废水处理技术研究进展(综述)[J]. 西安联合大学学报, 2003, 6(2): 55 - 59.
- [12] 彭荣华,罗娟. 用还原-絮凝沉淀法处理电镀废水的研究[J]. 材料保护, 2008, 41(4): 70 - 72.
- [13] Armstrong R D, Todd M. Selective electrodeposition of metals from simulated waste solutions[J]. J Appl Electrochem, 1996, 26: 379 - 384.
- [14] 李峥,吴效东,程鸣,等. 微电解法处理电镀废水[J]. 安全与环境工程, 2003, 10(3): 35 - 37.
- [15] 付丹. 离子交换技术与电镀废水处理[J]. 电镀与环保, 2006, 26(3): 36 - 37.
- [16] 尔丽珠,秦晓丹,张惠源. 离子交换法移动处理重金属废水[J]. 电镀与环保, 2007, 29(2): 48 - 50.
- [17] 杨骏,秦涨峰,陈戎英. 活性炭吸附水中铅离子的动态研究[J]. 环境科学, 1997, 16(5): 423 - 427.
- [18] 杨翠娜,杨彦会,丁述理,等. 膨润土在污水处理中的应用研究进展[J]. 河北化工, 2008, 31(12): 20 - 23.
- [19] 羊依金,张雪乔,邹长武. 矿物材料在重金属废水处理中的应用[J]. 四川有色金属, 2006(1): 36 - 42.
- [20] 赵艳,李凤亭,鲁敏. 果胶在水处理中的研究进展[J]. 环境保护科学, 2006, 32(2): 19 - 21.
- [21] 胡继峰,赵吉寿,颜莉. 磷酸铝类材料对铬(VI)吸附性能的研究[J]. 安全与环境工程, 2003, 10(2): 24 - 27.
- [22] 陆嫔婷,吴征宇. 高效吸附剂对水中重金属离子吸附效能研究[J]. 杭州电子科技大学学报, 2007, 27(4): 33 - 36.
- [23] 郑怀礼,高朝勇,阳春,等. 有机高分子重金属捕集絮凝剂 Cu^{3+} 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(3): 304 - 308.
- [24] 田忠,李恒欣,孙来九. 重金属离子捕集剂 DTCR处理含 Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} 废水工艺研究[J]. 化学工程, 2008, 36(3): 68 - 71.
- [25] 刘济阳,夏明芳,张林生,等. 膜分离技术处理电镀废水的研究及应用前景[J]. 污染防治技术, 2009, 22(3): 65 - 69.
- [26] 黄万抚,徐洁. 反渗透法处理矿山含重金属离子废水的试验研究[J]. 矿业工程, 2005, 3(4): 36 - 37.
- [27] 陈桂娥,叶琳,余小东,等. 纳滤膜处理镀铬废水的实验研究[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2005, 5(1): 1 - 4.
- [28] 任源,肖凯军,罗远宏. Al_2O_3 微孔膜制备及其处理电镀废水的研究[J]. 装备环境工程, 2006, 3(6): 30 - 33.
- [29] 叶为标,高群玉,刘垚,等. 淀粉黄原酸酯研制及其在水处理中应用[J]. 粮食与油脂, 2008(2): 13 - 15.
- [30] 张娜,张雯,殷硕. 壳聚糖复合絮凝剂在工业污水处理中的应用研究[J]. 化工时刊, 2006, 20(11): 35 - 36.
- [31] Nurbas Nourbakhsh M, Kiliç arslan S, İlhan S, Özdağ H. Biosorption of Cr^{6+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions in industrial waste water on *Bacillus* sp. [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 85: 351 - 355.
- [32] 张玉玲,张兰英,王显胜,等. 微生物吸附低温水体中 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 离子研究[J]. 水资源保护, 2005, 21(4): 18 - 21.
- [33] 姚超英. 重金属废水的植物修复技术[J]. 中国科技信息, 2006, 16: 39 - 40.
- [34] 苏海佳,王智星,谭天伟. 新型菌丝体包覆吸附剂的制备及对 Ni^{2+} 离子吸附性能的研究[J]. 现代化工, 2003, 23(3): 34 - 7.
- [35] 张慧,李宁,戴友芝. 重金属污染的生物修复技术[J]. 化工进展, 2004, 23(5): 562 - 565.
- [36] 袁敏,铁柏清,唐美珍,等. 4种草对铅锌尾矿污染土壤重金属的抗性与吸收特性[J]. 生态环境, 2005, 14(1): 43 - 47.