

· 综述 ·

重金属废水处理技术研究进展

杨 柳¹, 李 贵^{1,2}, 何 丹³, 张 悦⁴, 张跃春²

(1. 四川省环境保护科学研究院, 成都 610041; 2. 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068;
3. 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710064; 4. 四川省环保科技工程有限责任公司, 成都 610041)

摘要: 总结近年来重金属废水主要处理技术, 指出重金属废水污染治理与重金属的回收利用相结合是未来治理的发展之路, 也是技术开发与应用的方向。

关键词: 重金属; 污水处理技术; 研究进展

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2014)03-0148-05

Research Progress on the Treatment Technology of Heavy Metal Wastewater

YANG Liu¹, LI Gui^{1,2}, HE Dan³, ZHANG Yue⁴, ZHANG Yue-chun²

(1. Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610041, China; 2. College of Chemistry & Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China; 3. Environmental Sichuan & Engineering College, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 4. Sichuan Province Environmental Protection Technology Engineering Co., Ltd, Chengdu 610041, China)

Abstract: This paper summarized the main treatment technologies of heavy metal waste water in recent years, indicated that the combination of heavy metal wastewater pollution treatment and recycle of heavy metal was the developing road of future treatment, and also the direction of technology development and application.

Keywords: Heavy metal; wastewater treatment technology; developing progress

1 引言

对农业而言,“一籽下地,万粒归仓”的丰收景象归功于水;在工业上,水参与生产过程中的加工、制造、洗涤、净化等很多方面,并发挥着重要的作用,被誉为工业的血液。总之,水作为世界上最常见的物质之一,在生命演化历程中起到了至关重要的作用。

然而,随着人类社会的不断发展,水体也逐渐被污染,进入水中的有毒有害物质也越来越多。人类的工业发展对水体的损害十分巨大,特别是采矿、冶金、化工、电镀和电子工业等行业对水体造成的重金属污染^[1]。同时,给人类带来了很大的伤害。

近年来,重金属废水污染事件频发。2005年

北江镉污染事故,镉浓度超标12倍多,使得下游数千万群众的饮水安全受到威胁;2007年贵州都柳江砷污染事件,大量含砷废水流入都柳江上游河道,造成附近10余名村民轻微中毒,并造成下游县城及沿河乡镇2万多人生活饮水困难;2009年重金属污染湘江威胁4000万人饮水安全;2009年湖南武冈市企业污染造成儿童血铅超标的事件,检测认定高铅血症儿童38名,轻度铅中毒儿童28名,中度铅中毒儿童17名;2010年中金岭南陷入“铊污染门”,造成北江流域发生严重镉污染等。由此可见,重金属废水的危害性巨大而且深远,对环境和人类的安全已经造成了不可磨灭的伤害。因此,加快重金属废水治理技术研发及其应用尤为重要。

2 重金属废水

重金属废水是指冶炼、化工生产等企业加工过程中产生外排含重金属离子的污水^[2]。污水中的重金属物质在《污水综合排放标准》(GB8978)

收稿日期: 2014-01-26

作者简介: 杨柳(1963-),女,四川成都人,高级工程师,主要从事环境保护科学研究管理和环境保护杂志编辑工作。

有明确的界定, 包括有毒金属和类金属, 如汞、镉、铬、镍、砷、铜、钼、锌、锡、钴、钒和锰等。

2.1 重金属废水的来源

重金属废水主要来自采矿、炼铁、金属加工、电镀、农药、医药、油漆、颜料等企业生产过程中排出的多种污水。其中包含的重金属种类、含量及其存在形式因生产企业的不同而有所差异。

随着工业的发展, 以及人类自身活动对环境的影响, 重金属废水的量正逐年增加。据 Nriagu^[3] 估算, 全球每年排放到环境中的有毒重金属高达数百万吨, 并且呈逐年上升的趋势。

2.2 重金属废水的危害

重金属废水是一种具有强毒性、致癌性、致突变性、难降解及易富集等特性的废水, 具有毒效性、长期持续性、生物不可降解性等特点, 且可通过食物链作用进入人体, 并在人体内累积, 从而导致各种疾病和机能紊乱, 最终对人体健康造成严重危害^[4]。加之世界各地相继频繁发生重金属废水污染事件: 日本富县的神通川流域出现的“痛痛病”, 水俣湾的“水俣病”等都是重金属污染给人体健康带来损害的典型事例, 除此之外, 还有很多类似的重金属废水污染事件时常发生。对人民群众的生命健康带来极大地威胁。因此, 研究行之有效的重金属废水去除污方法已成为当前的工作重点。

3 重金属废水处理技术

重金属(如含镉、镍、汞、锌等)废水是对环境污染最严重和对人类健康危害最大的工业废水之一, 其水质水量与生产工艺有关。重金属污染控制的首要方法是改革生产工艺, 不用或少用毒性大的重金属; 其次是采用合理的工艺流程、科学的管理和操作, 减少重金属用量和随废水流失量, 尽量减少外排废水量^[5]。经过长期的研究发现, 重金属废水处理技术主要包括: 沉淀法、物理化学法、电化学法、生物化学法以及近年来出现的一系列新技术, 具体情况如下。

3.1 沉淀法

沉淀法处理模式为“重金属废水 + 沉淀剂 → 沉淀物”, 经过滤使得重金属离子得以去除。其实质是重金属废水中的重金属一般不能被分解破坏, 只能转移其存在位置和改变其物化形态。包括中和沉淀、螯合沉淀、硫化物沉淀等。

3.1.1 中和沉淀法

中和沉淀法^[7]是通过向重金属废水中投加碱中和剂, 使污水中重金属离子形成溶解度较小的氢氧化物或碳酸盐沉淀而去除的方法。其最佳适用对象为酸碱废水和处理残后溶液中的重金属离子。其优点是操作简单, 缺点是沉渣量较大, 含水率高, 二次污染较为严重并且某些离子难以达到排放的标准^[8]。

3.1.2 螯合沉淀法

螯合沉淀法利用了 DTCR 含有大量的极性基的特性, 在自然条件捕捉污水中重金属阳离子(例如: Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 等), 在生成大量难溶的螯合物后沉淀析出, 从而达到捕集去除重金属离子的目的^[9]。螯合沉淀法具有技术成熟、操作简单等诸多优点^[6], 在电子、电镀等行业得到广泛应用。如何降低螯合剂的成本和滤渣后续处理还值得深入研究^[10]。

3.1.3 硫化物沉淀法

硫化物沉淀法是指将重金属废水 pH 值调节为一定碱性后, 向重金属废水中投加硫化钠或硫化钾等含硫化物的沉淀剂, 使污水中重金属离子与硫离子反应生成难溶的沉淀, 然后被过滤分离的方法^[11]。由于金属硫化物的溶度积很小, 致使该技术具有比如沉渣量少、容易脱水、沉渣金属品位高、有利于金属的回收等优点。硫化物沉淀除用于重金属废水的治理外, 还可以用于重金属溶液的净化^[12]。扎伊尔共和国沙巴省扎伊尔矿业总公司西土鲁钴厂就是使用该法净化钴溶液。该法也有不足之处, 如硫化物结晶比较细小, 难以沉降等^[13]。如何改善硫化物的沉降性能值得进一步研究。

此外, 重金属废水处理技术还包括铁氧化沉淀法、钡盐沉淀法等^[14]。

3.2 物理化学法

处理重金属废水的物理化学法主要包括离子交换法、吸附法、膜分离技术和溶剂萃取法等。其中离子交换法和膜分离技术适用于含较低浓度重金属离子污水的处理。

3.2.1 离子交换法

离子交换法^[15]利用离子交换剂与污水中的重金属离子发生反应, 去除废水中的重金属。离子交换剂有离子交换树脂、沸石和膨润土等。该技术具有处理污水量大, 出水水质良好, 可回收重金属资源等优点。适宜于含较低浓度重金属离子污水的处

理^[16,17]。天津经济技术开发区电镀废水处理中心运用离子交换车载移动处理装置对厂区点状分布污染源进行源头现场处置,辅以必要的后续集中处置,从而对开发区重金属废水进行合理的控制^[18]。该技术也存在反应周期较长,处理成本较高等缺点。

3.2.2 吸附法

常见的吸附法包括无机材料吸附、树脂吸附、生物吸附^[19,20]。

最常用的无机吸附材料为活性炭^[21]。活性炭表面官能团可与重金属离子发生质子交换、离子交换、络合反应、氧化还原反应以及粒子之间的静电作用等,将重金属离子从废水中分离。近年来无机吸附材料发展较快,先后出现了活性炭纤维、沸石等衍生物等。无机材料吸附法重金属去除效率高,但重金属废水处理产生的废渣量大,必须对其进行二次处理,成本高且容易出现二次污染^[22]。

树脂吸附基于树脂中含有各种活性基团(根据活性基团种类的不同,分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂),比较典型的有羟基、羧基、氨基等,能够与废水中重金属离子发生螯合反应,生成稳定且不溶于水的金属螯合物,去除废水中的重金属离子^[23]。该法能够分离、纯化、回收重金属。

生物吸附材料将生物质加工成的生物吸附剂^[24]。目前生物吸附剂包括细菌、藻类、酵母、霉菌等在内的生物体及其衍生物。该技术具有以下几个特点:

一是生物吸附剂可以降解,一般不会发生二次污染;二是来源广泛,容易获取并且价格便宜;三是生物吸附剂容易解析,能够有效地回收重金属。在实际的污染治理过程中,pH值、温度以及其他离子的影响较敏感,制约其应用^[25]。该技术在低浓度重金属废水方面取已得了较好的效果,需继续深入研究,扩大其应用范围^[26]。

3.2.3 膜分离技术

膜分离技术主要包括电渗析、隔膜电解和反渗透。作为20世纪末发展起来的高新技术之一,由于其具有能耗低、分离过程中物质不发生相变、分离效果好、操作简便、无化学副作用、无二次污染、分离产物易于回收等优点,成为回收废水中重金属离子的一种很有前途的方法。自1954年第一家制膜公司WillPsCorp成立至今,膜技术已由微滤(MF)、超滤(UF)发展为纳滤(NF)、反渗透技术(RO)等,这些膜技术皆可对废水中重金属离

子进行有效分离^[27]。该技术的难点主要表现在膜的制备、稳定性和清洗等,处理成本较高也影响其推广^[28]。

在水资源日益紧张的今天,以废水回用和物质回收为目的的膜分离技术作为一种新型、高效的水处理技术通过进一步的完善,将得到更加广泛的应用^[29]。

3.2.4 溶剂萃取法

溶剂萃取法是利用重金属离子在有机相和水中溶解度的差异,重金属浓缩于有机相,从而分离重金属离子的方法。常用的萃取剂有磷酸三丁酯、三辛基氧化膦、二甲更急乙酰胺、三辛胺、伯胺、油酸和亚油酸等。该方法的优点是设备简单,操作方便,萃取剂中重金属含量高,有利于进一步回收利用。但缺点是萃取剂价格昂贵,处理不当会产生二次污染^[30]。

3.3 电化学处理技术

电化学水处理技术主要包括直接电解、间接电解和电絮凝^[31]。其中,直接电解是指污染物在电极上直接被氧化或还原而从废水中取出;间接电解,利用电化学产生的氧化还原物质作为反应剂,使污染物转化成毒性更小的物质;电解絮凝是指在直流电的作用下,阳极被溶蚀,产生阳离子,再经水解、聚合等一些列过程,生成络合物或(和)氢氧化物沉淀,使废水中的待处置的物质凝聚沉淀而分离。随着工艺研究的不断深入和完善,新型电化学技术比较成功地实现了废水中重金属的处理和回收,并降低了废水处理成本。随着新型电极材料的应用和新型电极的开发联用,电化学技术在重金属废水处理中将有较好的应用前景^[32-34]。

3.4 生物化学法

生物化学法借助微生物或植物的絮凝、吸收、积累、富集等作用去除污水中重金属的生物技术,具有原材料来源丰富、处理效果好、成本低廉等很多优点,而备受青睐^[35]。生物化学法包括生物絮凝法、生物吸附法和植物修复法。

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^[36]。生物吸附是对于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概括理解,这些作用包括络合、螯合、离子交换、吸附等^[37,38]。植物对重金属的吸收富集机理,主要为两个方面:一是利用植物发达的根系对重金属废水的吸收作用,达到对重金属的富集和积累。二是利用微生物和重金属的亲合作

用,把重金属转化为较低毒性的产物。通过收获或移去已积累和富集了重金属的植物的枝条,降低土壤或水体中的重金属浓度,达到治理污染、修复环境的目的。

3.5 重金属废水处理新技术

3.5.1 光催化技术

光催化法是指利用光催化剂表面的光生电子或空穴等活性物种,与污水中重金属离子发生氧化还原反应,从而实现重金属废水处理的技术^[39]。以二氧化钛(TiO_2)为例,近年来,利用半导体 TiO_2 光催化法去除或回收废水中的重金属离子的研究取得了良好效果,尤其对 CrS^+ 的研究。该技术作为新兴的高效节能现代污水处理技术具备高效、无污染等优良特性。通过对纳米 TiO_2 和其它半导体光催化剂的改性、固定化、制备方法研究的不断深入和完善,光催化技术有可能广泛应用于工业废水处理领域^[40-41]。

3.5.2 新型介孔材料

根据国际理论和应用化学联合会(IUPAC)定义,介孔材料指孔径介于2~50 nm的多孔材料。该材料具有长程结构有序、孔径分布窄、比表面积大、孔隙率高且水热稳定性好等优点^[42]。通过进一步深入研究和开发,介孔材料在重金属废水的处理中可能投入实际应用。

3.5.3 基因工程技术

基因工程技术应用于重金属废水的治理指通过转基因技术,将具有特殊功能的外源基因转入载体微生物细胞中^[35],外源基因包括植物基因^[43]。使之表现出寄主没有的优良治污性状,从而实现重金属高效的生物富集,净化污水水质。实践中以“重金属+蛋白”、“重金属+肽”以及特异性转运

系统等形式进行重金属废水处理,拓展生物技术在废水处理领域应用范围。生物富集存在饱和和界点问题,影响该技术的应用^[44]。

3.5.4 胶束强化超滤——电解法

目前,将膜技术和电化学法这两种技术结合处理重金属废水的方法备受关注。该工艺能够实现污水的净化处理与重金属资源的有效回收共同进行。如:胶束强化超滤(MEUF)——电解法。其工作原理为:当表面活性剂浓度超过其临界胶束浓度时,大的两性聚合物胶束形成,溶液经过超滤膜时,吸附有大部分金属离子和有机溶质的胶束被截留,透过液可回用,含重金属的浓缩液则进一步被电解,回收重金属。以单皮层聚醚酰亚胺(PEI)中空纤维超滤膜进行重金属废水处理试验结果表明超滤膜对废水中重金属离子的截留去除效果良好^[45]。MEUF在处理重金属废水中具有良好的应用潜力。

4 重金属污染防治的技术发展方向

国内外不少成功的案例表明,重金属污染治理与其回收利用相结合是重金属污染防治的发展之路,也是技术开发与应用的方向。

宁夏某锰业创新科技有限公司地处生态脆弱、黄河上游环境敏感地区,越发展越发现生态环境的制约瓶颈凸显。随着企业的不断,其资源能源消耗高、污染物产生量大的问题日益突显。

该公司以变废为宝,实现资源的综合利用为原则,建设了废水综合治理系统(工艺流程见下图)。该系统采用膜法新技术实现废水深度处理,处理后的废水循环利用。膜分离产生的浓水经多效蒸发浓缩回收产品。该系统成功地实现了同时达成重金属污染治理与其回收利用的目标。

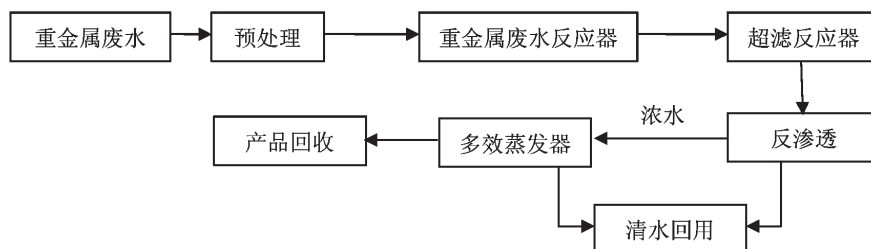


图 膜法新技术工艺流程

Fig. New technological process of membrane method

5 结 语

重金属废水污染的情况因重金属种类不同而有所差异,所采用的处理方法也不尽相同,根据其种

类、性质、组成以及要求标准等选择相应的合适处理方法。

物理、化学、生物、基因技术和 MEUF 等方

法重金属废水的处理中都起到了积极作用。只有因地制宜地选择重金属废水的处理技术,才能取得良好的效果。重金属废水污染治理与重金属的回收利用相结合是未来治理的发展之路,也是技术开发与应用的方向。

参考文献:

- [1] 张丽娜,裴强,安亚民,等. 重金属废水处理的研究与发展[J]. 农业工程, 2012, 11(2): 30-32.
- [2] CECS92:97, 重金属废水化学法处理设计规范[S].
- [3] Nriagu Jerome O. Quantitative assessment of worldwide contamination of air water and soils by trace metals[J]. Nature, 1988, 333: 134-139.
- [4] 邹照华,何素芳,韩彩芸,等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(6): 17-20.
- [5] 李瑞玲. 人工湿地系统对酸性重金属废水的去除效果及机理研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2010.
- [6] 郭燕妮,方增坤,胡杰华,等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2011, 31(12): 9-12.
- [7] 贾燕,汪洋. 重金属废水处理技术的概况及前景展望[J]. 中国西部科技:学术版, 2007, 4(4): 10-13.
- [8] 胡海祥. 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): 23-25.
- [9] 刘培,陈晨. 整合沉淀法处理含铬电镀废水[J]. 电镀与涂饰, 2012, 32(5): 45-48.
- [10] 王文丰,黄翠萍. 整合沉淀法处理含重金属离子废水[J]. 中国给水排水, 2002, 18(11): 49-50.
- [11] 何绪文,胡建龙,李静文,等. 硫化物沉淀法处理含铅废水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(4): 1394~1397.
- [12] A·VandenSteen,等. 用硫化物沉淀法净化硫酸钴溶液的进展[J]. 中南冶金学院学报, 1992, 4(4): 5-11.
- [13] 陈诚,林朝晖,董玉莲,等. 调整pH值的化学沉淀法、硫化物沉淀法、活性炭吸附法在处理不同水质污染物中的应用[J]. 城镇供水, 2010, 21(2): 26-30.
- [14] Diao Jing-ru. Preparation of macromolecule heavy metal flocculant SSXA and study on its performance [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiao tong University, 2006.
- [15] 邓舜勤. 离子交换法提取钨的新工艺[J]. 湿法冶金, 1996, (1): 34-52.
- [16] 范力,张建强,程新. 离子交换法及吸附法处理含铬废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35(1): 30-33.
- [17] 杨丽梅,李玲,黄松涛. 离子交换法在镍湿法冶金工艺中的应用进展[J]. 金属矿山, 2009, (3): 41-44.
- [18] 尔丽珠,秦晓丹,张惠源. 离子交换法移动处理重金属废水[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(2): 48-51.
- [19] 邹照华,何素芳,韩彩芸,等. 吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 环境保护科学, 2010, 36(3): 22-24.
- [20] 张帆,李菁,谭建华. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(11): 2749-2752.
- [21] 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.
- [22] 郭永龙,武强,王焰新,等. 利用粉煤灰合成沸石处理重金属废水研究[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(9): 26-30.
- [23] 高鸣远. 整合剂处理重金属废水实验研究[J]. 江苏环境科技, 2004, 17(4): 3-5.
- [24] 董海峰. 吸附法处理含重金属废水解吸效果实验研究[J]. 能源与节能, 2013, (8): 84-87.
- [25] 陈跃辉,张伟,汪爱河. 含重金属废水微生物吸附法处理技术的简介[J]. 科技信息, 2010, (21): 897-898.
- [26] 肖娜,黄兵,敖勇. 生物吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 玉溪师范学院学报, 2006, 22(3): 32-38.
- [27] 邓娟利,胡小玲,管萍,等. 膜分离技术及其在重金属废水处理中的应用[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 23-26.
- [28] 谢辉玲,叶红齐,曾坚贤. 膜分离技术在重金属废水处理中的应用[J]. 化学与生物工程, 2005, (5): 41-46.
- [29] 李纯茂,俞宁. 膜分离技术在重金属废水处理中的应用研究[J]. 三峡环境与生态, 2009, 2(1): 46-49.
- [30] Xiong Weina. Vanadium oxidation pressure leaching process on water pollution research [D]. Guiyang: Guizhou University, 2009.
- [31] 雷兆武. 电化学技术在重金属废水处理中应用[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2008, 18(4): 15-17.
- [32] Guohua Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2004, (38): 11-41.
- [33] 赵济强. 高压脉冲电凝系统治理电镀涂装废水[J]. 材料保护, 2003, 36(3): 51-52.
- [34] Khelifa A, Moulay S, Naceur A W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique[J]. Desalination, 2005, (18): 27~33.
- [35] 卓艳婷,郑志华. 重金属废水处理新趋势—生物吸附[J]. 上海船舶运输科学研究所学报, 2012, 35(1): 67-70.
- [36] 王继斌. 趋磁细菌在重金属废水处理中的应用[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2011, 21(5): 54-56.
- [37] 梁帅,颜冬云,徐绍辉. 重金属废水的生物治理技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(11): 9-12.
- [38] 孙娟. 重金属废水处理中整合产物稳定性的研究[J]. 仪器仪表与分析监测, 2008, (4): 32-35.
- [39] 张浩,朱庆明. 工业废水处理中纳米TiO₂光催化技术的应用[J]. 工业水处理, 2011, 31(5): 17-20.
- [40] 孙剑辉,祁巧艳,王晓钰. 纳米TiO₂光催化技术在工业废水处理中的应用[J]. 水资源保护, 2005, 21(3): 29-32.
- [41] 崔玉民,范少华. 污水处理中光催化技术的研究现状及其发展趋势[J]. 洛阳工学院学报, 2002, 23(2): 85-88.
- [42] 潘凌潇,刘汉湖,任超,等. 新型介孔吸附剂制备及重金属吸附性能[J]. 有色金属工程, 2013, 3(3): 31-44.
- [43] 刘毅,丁元明,寸东义. 利用植物基因工程技术治理重金属污染[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(12): 4894-4897.
- [44] 邓旭,郑阳春,李清彪,等. 基因工程在重金属废水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2005, 31(5): 62-65.
- [45] 许振良,徐惠敏,翟晓东. 胶束强化超滤处理含镉和铅离子废水的研究[J]. 膜科学与技术, 2002, 22(3): 15-19.