

摘要：本文论述了重金属废水污染现状，重点阐述了国内外处理重金属废水技术研究进展，包括物理方法、化学方法、生物方法。认为研发新技术和多种技术综合应用，是今后处理重金属废水的发展趋势。

关键词：重金属废水 现状 进展 新技术 展望

Abstract This article discusses the status of heavy metal waste water pollution, focuses on domestic and foreign treatment of heavy metal wastewater technology research including physical methods, chemical methods, biological methods. That the development of new technologies and integrated application of multiple technologies, the future development trend of heavy metals in wastewater treatment.

Key words heavy metal wastewater; status; advance; new technology; outlook

1 现状

近年来，随着工业化进程加快，大量含有重金属的工业废水和城市

生活污水排放到环境中，对大气、土壤和水环境造成了严重污染。重金属废水主要含有砷、汞，铅、铜、锌、铬、镍等元素，大多数来源于电镀、冶金、矿山、石油化工等行业，重金属废水具有毒性强、持久性，不可降解性等特点，这些重金属在水体中可通过食物链影响动植物生长最终威胁人类健康。水体重金属污染已成为当今主要的环境问题之一，因此如何无害化处理好重金属废水已是当前的亟待解决的工作，现阶段无害化处理重金属废水的方法可分为三类：物理法，包括膜分离法、吸附法、溶剂萃取法、离子交换法、蒸发浓缩法等；化学法，包括化学沉淀法、电化学法；生物法，包括生物修复法、生物絮凝法、生物吸附法。

2 重金属废水处理方法

2.1 物理法

2.1.1 膜分离法

膜分离技术使用一种特殊的半透膜，在外界压力作用下，不改变溶液化学形使溶液中一种溶质与溶剂渗透出来，从而达到分离的目的。根据膜的不同，可以分为电渗析、反渗透、液膜、超滤等。目前反渗透和超滤膜在电镀废水中已广泛应用。

液膜分离技术是将萃取和膜过程结合的一种高效分离技术，萃取与反萃取同时进行，是分离和浓缩金属离子的有效方法。其中支撑液膜在处理重金属废水，提取稀有、贵金属离子，如提取铂、镓、铟等[1,2]方面具有低耗能、低成本等、效率高等特点，具有广阔的应用前景。将膜技术与其他技术工艺有机结合起来处理重金属废水将是未来发展方向。某蓄电池材料有限公司主要从事废旧铅酸蓄电池的回收和铅基合金、电解铅的生产，其废水处理系统采用混凝沉淀/膜处理组合工艺，进一步确保出水水质达标。半年多的实际运行表明，该工艺运行稳定，出水水质达到《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的一级排放标准，并实现了回用（回用率）70%） [3]

。

2.1.2 吸附法

吸附法是利用吸附剂吸附废水中重金属的一种方法，其中吸附法被认为是去除痕量重金属有效的方法。常用的吸附剂有活性炭、沸石、硅藻土、凹凸棒石、二氧化硅、天然高分子及离子交换树脂等。其中天然沸石吸附能力最强，也是最早用于重金属废水处理的矿物材料[4]。

纳米Fe₀是一种有效的脱卤还原的纳米材料。与常规的颗粒铁粉相比，纳米Fe₀颗粒有粒径小、易分散、比表面积大，表面吸附能力强，反应活性强，还原效率和还原速度远高于普通铁粉的特点[5]。纳米Fe₀除了可以高效还原有机氯代物以外，其对Cr⁶⁺、Pb²⁺和As³⁺等多种重金属同样表现出良好的处理效果[6]。

负载型纳米Fe₀主要是利用负载物（如：聚合物、硅胶、沙子和表面活性剂等）在固液表面的吸附作用，能在颗粒表面形成一层分子膜阻碍颗粒间相互接触，同时增大了颗粒之间的距离，使颗粒之间接触不再紧密。与普通纳米Fe₀相比，负载型纳米Fe₀不仅对水体中的重金属和有机污染物有更高的去除效率，而且其重复利用性和稳定性也优于一般纳米Fe₀。Ponder[7]等利用聚合松香负载纳米Fe₀去除水中的Cr⁶⁺和Pb²⁺，结果表明，负载型纳米Fe₀ 的去除率不仅比投加量高3.5倍的普通铁粉高近5倍，而且也略高于无负载纳米Fe₀的去除率。

凹凸棒石又称坡缕石,是一种2: 1(TOT)型层链状海泡石族的含水富镁、铝的硅酸盐粘土矿物,其晶体化学式:



它比表面积大、吸附性能良好、来源广、成本低、储量丰富,但是目前国内应用凹凸棒石吸附处理重金属废水还处在研究阶段,凹凸棒石粘土吸附金属离子的种类有待扩宽。黄德荣等[8]用吸附混凝法,将凹凸棒石粘土和混凝剂连用治理含锌电镀废水, Zn^{2+} 的去除率高达99.8%以上。同时,凹凸棒石粘土含有大量的结构羟基,如Si-OH、Mg-OH和Al-OH等。由于其结构中存在着Al³⁺对Si⁴⁺及Al³⁺, Fe²⁺对Mg²⁺等类质同晶置换现象[9, 10, 11-13], 故晶体中含有不定量的Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺和Al³⁺等, 各种离子替代的综合结果是凹凸棒石常常带少量的永久性的负电荷, 因此凹凸棒石具有很强的物理和化学吸附能力 [14, 15]。

离子交换树脂法是一种应用广泛的方法, 树脂中含有的氨基、羟基等活性基团可以与重金属离子进行螯合、交换反应, 从而去除废水中重金属离子的方法, 同时还可以用于浓缩和回收溶液中痕量的重金属, 其优点是树脂具有可逆性, 可通过再生重复使用, 且交换选择性好, 缺点是价格昂贵。因此研究和选择成本低、选择性高、交换容量大、吸附-

解吸过程可逆性好的离子交换树脂，对于处理重金属废水有着重要意义[16]。

2.2 化学法

2.2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是指向重金属废水中投放药剂，通过化学反应使溶解状态的重金属生成沉淀而去除的方法。包括中和沉淀法、硫化物沉淀法、钡盐沉淀法等。中和沉淀法应用比较广泛，向重金属废水中投放药剂（如石灰石）使废水中重金属形成沉淀而去除。化学沉淀法处理重金属废水具有工艺简单、去除范围广、经济实用等特点，是目前应用最为广泛的处理重金属废水的方法。

2.2.2 电化学法

电化学法是应用电解的基本原理，使废水中重金属离子在阳极和阴极上分别发生氧化还原反应，使重金属富集，从而去除废水中重金属，并且可以回收利用。

高压脉冲电凝法（HVES）是采用高电压小电流，系运用电化学原理，将电能转为化学能，对废水中有机或无机物进行氧化还原、中和反应。通过凝聚、沉淀、浮除将污染物从水体中分离，从而有效地去除废水中的 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 CN^- 、油、磷酸盐以及COD、SS与色度。该方法操作方便、反应迅速，可去除的污染物广泛、无二次污染、经济实用，在国外，电化学技术被称为“环境友好技术”。李宇庆^[17]等采用高压脉冲电凝—Fenton氧化工艺处理制药废水，研究表明在PH值为4左右、极板间距为20mm电流强度为10A、高压脉冲电凝反应时间为45min、 H_2O_2 投加量为4mL/L、Fenton氧化时间为60min时，对CODCr去除率为为36.5%~39.2%，废水 $m(\text{BOD}_5)/m(\text{CODCr})$ 从0.13提高到0.37，可生化性大大提高，为后续处理达标排放奠定了基础。

微电解—

生物法是利用废铁屑对电镀废水进行预处理，使大部分的 Cr^{6+} 在较短时间内转化为 Cr^{3+} ，同时使废水的pH上升2~3，然后将废水加入到生物反应器中通过生物作用将废水中剩余的重金属离子去除，达到净化电镀废水的目的。通过与生物法的结合，提高了此种技术对废水净化的效率。该方法结合了氧化还原、絮凝、吸附作用，协同性强、综合效果好、操作简便，运行费用低。但是，由于电解装置经一段时间的运行后，会大大降低了处理效果，必须开发新型的处

理装置以弥补这一缺陷；另外在运行过程中表面沉积物易于使电极产生钝化，降低处理效果，因此，操作条件的优化和各种助剂、催化剂的研制、选用、配比很重要。针对目前微电解法存在的问题以及工程应用的要求，可以将微电解法和化学法、生物法以及其它方法结合起来，充分利用各种方法的优点，研究出新型的工艺，来解决实际应用过程中所存在的问题。

电去离子技术(EDI,electrodeionization)，是将离子交换树脂填充在电渗析器的淡水室中从而将离子交换与电渗析进行有机结合，在直流电场作用下同时实现离子的深度脱除与浓缩，以及树脂连续电再生的新型复合分离过程。该方法既保留了电渗析连续除盐和离子交换树脂深度除盐的优点，又克服了电渗析浓差极化所造成的不良影响，且避免了离子交换树脂酸碱再生所造成的环境污染。所以，无论从技术角度还是运行成本来看，**EDI**都比电渗析或离子交换更高效。但同时处理过程中也不同程度存在膜堆适用性差，过程运行不够稳定，易形成金属氢氧化物沉淀等问题。随着研究的不断深入，上述问题将逐步解决，**EDI**也将成为一种很有发展潜力的重金属废水处理技术。

2.3 生物法

2.3.1 植物修复法

植物修复法是指利用高等植物通过吸收、沉淀、富集等作用降低已有污染的土壤或地表水的重金属含量,以达到治理污染、修复环境的目的。该方法实施较简便、成本较低和对环境扰动少。但是治理效率较低,不能治理重度污染的土壤和水体。Rai等[18]和Dwivedi等[19]调查发现水蕹(*Ipomea aquatica*)是一种很好的蓄积植物,该植物最大可以蓄积Cu:62,Mo:5, Cr:13, Cd:11,As:0.05 μ g/g DW。Bareen和khilji研究表明,长苞香蒲90d后也可以去除底泥中42%Cr, 38%Cu和36%Zn[20]。

2.3.2 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。目前已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个品种,而对重金属有絮凝作用的只有12个,陈天[21]等从多种微生物中提取壳聚糖为絮凝剂回收水中Pb²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺等重金属离子。在离子浓度是100mg/L的200mL废水中加入10mg壳聚糖,处理后Cr³⁺、Cu²⁺浓度都小于0.1mg/L

， Pb^{2+} 浓度小于 $1mg/L$ ，处理效果十分明显。

2.3.3 生物吸附法

生物吸附法是利用生物体本身的化学结构及成分特性来吸附溶于水中的金属离子,再通过固液两相分离去除水溶液中的金属离子的方法。该方法在低浓度下,选择吸附重金属能力强，处理效率高，操作的pH值和温度范围宽，易于分离回收重金属，成本低等特点。同时还可从工业发酵工厂及废水处理厂中排放出大量的微生物菌体,用于重金属的吸附处理。蒋新宇[22]等用毛木耳(*Auricularia polytricha*)子实体为生物吸附材料,通过对起始pH值、反应时间、重金属浓度这3个因素对毛木耳子实体吸附 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的研究，结果表明最适起始pH值为5，PH值是影响毛木耳子实体吸附重金属离子的主要因素。其中在 10 mg/L 重金属浓度下，毛木耳子实体对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的最大吸附率分别为94.12%、96.22%、99.94%、99.19%，在吸附达到平衡以前,毛木耳子实体对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 最大平衡吸附量分别为10.09、8.36、23.57和3.64 mg/g ,而对 Pb^{2+} 的吸附量最大。因此毛木耳子实体是很有发展潜力的重金属废水处理技术。

3 展望

上述各种处理重金属废水的方法有很多优点，但是也存在技术、经济效益和环境保护等问题，为了满足日益严格的环保要求，对于研发新技术势在必行。重金属废水水质复杂，金属种类繁多，加强各种处理技术的综合应用，将处理后的重金属充分回收、废水回用，以达到经济效益和环境效益相统一，将是今后重金属废水处理技术的发展趋势。

参考文献

- [1] 程飞(Cheng F), 古国榜(Gu G B), 张振民(Zhang Z M), 龙惕吾(Long T W), 庞双根(Pang S G). 华南理工大学学报(自然科学版) (Journal of South China University of Technology (Natural Science)), 1995, 5: 98—103.
- [2] Kedari C S, Pandit S S, Ramanujam A. Journal of Membrane Science, 1999, 156: 187-196
- [3] 沙昊雷, 陈金媛. 混凝沉淀/膜处理组合工艺处理蓄电池生产废水[J]. 中国给排水, 2010, 1(4): 74—76.
- [4] Psnsini M. Natural zeolites as cation exchangers for

environment protection[J].Mineral Deposita,1996,8 (31): 563-575.

[5] 牛少凤, 李春晖, 楼章华. 2009. 纳米铁对水中Cr(VI)和pH - NCB的同步修复机制. 环境科学, 30(1): 146—150.

[6] 黄园英, 刘丹丹, 刘菲. 2009. 纳米铁用于饮用水中As(III)去除效果. 生态环境学报, 18(1): 83—87.

[7] Ponder SM,Darab JG,M a llouk TE.2000.Rem ediation of Cr(V I) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron.Environmental Science & Technology, 34: 2564-2569.

[8]

黄德荣, 温力, 封文彬, 2001. 用改性粘土的吸附混凝去除Zn²⁺. 南京化工大学学报, 23, 62—65.

[9] Chisholm,J.E. , 1990.An X-ray powder-diffraction study of palygorskite.Can.Mineral.28,329-339.

[10] Chisholm,J.E.,1992.Powder-diffraction Patterns and structural Models for Palygorskite.Can.Mineral.30,61-73.

[11] Artioli,G.,GalliE.,Burattimi,E.,Cappuccio,G.,Simeoni,S.N.,1994.Jb.Mineral.Mh.5,217-229.

[12] Chiari,G,Giustetto,R.,Ricchiardi,G,2003.Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction. Eur.J.Mineral.15,21-33.

[13] Fan,Q.H.,Shao,D.D.,Hu,J.,Wu,W.S.,Wang,X.k, 2008

Comparison of Ni²⁺sorption to bare and ACT-graft attapulgite: Effect of pH,temperatures and foreign ions.Surface Science 602,778-785.

[14] Haden,w.L, Schwint, Jr. A.,1967. Attapulgite: its properties and applications.Ind.Eng.Chem.59,58-69.

[15]

Giustetto, R. , Xamena, F. X. L, Ricchiardi, G. , Bordiga , S. , Damin,A, Gobetto,R. , Chierotti, M. R. , 2005. May a Blue: A computational and Spectroscopic Study. J. Phys. Chem. B 109, 19360-19368.

[16]

雷兆武, 孙颖. 离子交换技术在重金属废水处理中的应用[J].环境科学与管理, 2008, 33 (10) : 82-84.

[17] 李宇庆, 马楫, 马国斌等. 高压脉冲电凝—Fenton氧化工艺处理制药废水研究[J]. 工业用水与废水, 2011,42 (2) : 26-29.

[18] Rai U N,Sinha S.Distribution of metals in aquatic edible Plants:Trapa Natans(Roxb.)Makino and Ipomoea Aquatica Forsk[J].Environmental Monitoring and Assessment,2001,70:241-252.

[19] Dwivedi S,Srivastava S,Mishra S,et al.Screening of native plants and algae growing on fly ash affected areas near-

National Thermal Power Corporation,Tanda,Uttar Pradesh,
India for accumulation of toxic heavy metals[J].Journal of
Hazardous Materials,2008,158:359—365.

[20] Bareen F,Khitji S.Bioaccumulation of metals from tannery
sludge by *Typha angustifolia* L[J].African Journal of B-
iotechnology,2008,7(18):3314—3320.

[21]

陈天,汪士新.利用壳聚糖为絮凝剂回收工业废水中蛋白质、染料
以及重金属离子.江苏环境科技,1996,(1):452-461.

[22]

蒋新宇,黄海伟,曹理想,张仁铎.毛木耳对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+}
、 Zn^{2+}

生物吸附的动力学和吸附平衡研究.环境科学报,2010,30(7):1
431-1438.