

# 重金属废水处理技术和资源化概述

张传雷, 孙南南, 谢实涛, 陈英文, 沈树宝\*

(南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 211816)

**摘要:** 为了减少重金属废水对环境造成的污染, 近些年国内外出现了许多处理重金属废水技术, 如化学沉淀法、电解法、吸附法、离子交换法、膜分离法、生物法等, 以及这些方法的改进。随着淡水和重金属资源的日益匮乏, 在治理污染的同时, 实现重金属的回收和水的再利用已备受关注。最后对重金属废水处理技术的发展进行了展望。

**关键词:** 重金属废水; 废水处理技术; 资源化

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0038-04

## Review on wastewater treatment of heavy metals and reutilization technique

ZHANG Chuan-lei, SUN Nan-nan, XIE Shi-tao, CHEN Ying-wen, SHEN Shu-bao\*

(School of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** In order to reduce the pollution caused by heavy metal waste water, various methods are extensively investigated, such as chemical precipitation, electrolysis, adsorption, ion-exchange, membrane filtration, biological technology and the improved technologies of them. In recent years, as the shortage of freshwater and resources of heavy metals, more attention is paid on the recycling of heavy metal and the reutilization of water by treating the heavy metal containing effluent. Finally, the development of heavy metal wastewater treatment technology is prospected.

**Key words:** heavy metal wastewater; treatment technology; reutilization

通常所说的重金属污染主要是指电镀、采矿、化工、印染、金属加工等行业排放的含有汞、镉、铬、镍、铅及砷等生物毒性显著的重金属元素及其化合物所造成的环境破坏。废水中的重金属会被植物、鱼类等生物吸收、富集, 并沿着食物链传递。重金属能够导致蛋白质和活性酶失活而引起代谢紊乱, 加之其不能自然降解也不能通过生物体代谢排除, 因此会对人类的健康和其他生物的生存构成不可逆的危害。鉴于此, 我国政府高度重视重金属废水的排放并制定了与世界接轨的严格的排放标准。2011年12月颁布的《国家环境保护“十二五”规划》明确指出要通过加强重点行业和区域的重金属污染防治来遏制重金属污染事件的高发态势。

根据第一次全国污染源普查结果, 2007年全国重金属废水中铅、汞、镉、铬、砷重金属产生量 2.54 万 t, 废水排放量近 900 万 t, 这不仅造成了严重的环境污染, 也是资源的极大浪费。因此治理重金属污染的同时, 实现重金属的有效回收已成为当前亟待解决的任务。

## 1 重金属废水处理技术

### 1.1 化学沉淀法

化学沉淀是向重金属废水中投加氢氧化物、硫

化物、钡盐、铁氧体等相应的沉淀剂, 通过沉淀剂与重金属离子形成沉淀, 实现游离重金属离子的去除。化学沉淀法工艺简单、操作方便, 但会产生大量废渣, 若处理不当会产生二次污染, 难以满足绿色环保的要求<sup>[1]</sup>。近些年化学沉淀法在沉淀剂和工艺方面得以突破, 如 Xu 等<sup>[2]</sup>研制的新型有机螯合剂二丙浮选剂对含铅、汞、铜、镉的酸性废水的去除率达 99.9%, 而且效果不受 pH 和其他重金属离子的干扰。另外, Yao 等<sup>[3]</sup>研究的多步铁体氧化法得到最佳处理条件是: 70℃、pH 9, 90℃、pH 9, 80℃、pH 10, 经 3 步处理后出水和污泥中的重金属含量都达到了排放标准, 且所产生的尖晶石结构的污泥可通过外部磁场作用得到有效分离。

### 1.2 电解法

电解法是在直流电的作用下带正电的重金属离子向阴极迁移, 并在阴极得到电子被还原, 生成的金属单质吸附在电极表面或沉淀到反应器底部, 从而实现废水的除盐和重金属的回收<sup>[4]</sup>。王昊等<sup>[5]</sup>采用电解法处理电化学镀镍液, 实验测得在 pH=9、温度 80℃、电流密度 8.0 mA/cm<sup>2</sup>、循环条件下, 通电 2 h, 可回收 98.7% 以上的金属镍。电解法处理重金属废水无需添加化学试剂, 不会产生二次污染, 但其弊端在于随着反应的进行, 重金属离子不断析出致

使原液离子浓度下降,引起电阻率升高,导致耗电量增大,因此电解法在低浓度重金属废水处理上的应用受到一定限制。

### 1.3 吸附法

吸附法是利用多孔性固体物质的吸附作用使废水中的重金属离子吸附在固体吸附剂表面而得以去除<sup>[6]</sup>。传统的吸附剂虽有较强的吸附效果,但因成本太高而未能广泛应用,近些年来对廉价的新型吸附剂的研究取得了一定的成果。Hui等<sup>[7]</sup>采用间歇法研究粉煤灰对重金属离子的吸附效果,其亲和力大小为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ,并且吸附速率和吸附能力随 pH 的提高呈显著增强的趋势。植物废弃物如石榴皮、谷壳、锯屑等来源丰富且吸附能力强,但植物体所含的有机碳会使处理后废水的 COD、BOD 和 TOC 升高,使得出水不达标<sup>[8]</sup>,因此需要将植物废弃物通过酸碱等化学试剂进行修饰<sup>[9]</sup>。Torres等<sup>[10]</sup>研究发现,乙二胺修饰后的纤维不仅能控制 COD、BOD 等指标而且对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的最大吸收值分别为 104.1、308.2、69.3 mg/g,其吸附能力较没有修饰过的纤维有显著提高<sup>[10-11]</sup>。张蕊等<sup>[12]</sup>以氢氧化钠作为活化剂制备稻壳基活性炭,其制作成本低廉而且性能达到了木质净水用一级活性炭的标准。

### 1.4 离子交换法

离子交换法是利用离子交换剂的功能基团与重金属离子交换而去除废水中重金属离子的方法。当重金属废水流经离子交换器时,离子间浓度差和交换剂上的功能基团对离子的亲和力推动离子交换的进行,达到去除重金属离子的目的。常见的离子交换剂主要包括阴阳离子交换树脂、沸石、膨土等<sup>[13-14]</sup>,重金属废水处理中多采用离子交换树脂,原因在于树脂不但可以去除多种重金属离子,而且可利用其对不同离子亲和力的差异实现重金属离子的选择性分离。如,含有 1,1 二羧酸酯-2-乙酸磷酸酯官能团树脂对不同离子的亲和力大小依次为:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ,因此该树脂可以选择性地除去废水中的  $\text{Pb}^{2+}$ <sup>[15]</sup>; LewatitMP-500A 大孔强碱性阴离子树脂对  $\text{Cr}^{6+}$  的亲和力最大,可以选择性地除去 6 价铬离子<sup>[16]</sup>。另外,流化技术的应用使得离子交换效率较传统的固定床有了较大提升,因此离子交换法具有了进一步的优势。

### 1.5 膜分离法

膜分离技术是利用一种特殊的半透膜在分子水平上不改变溶液的化学形态使溶质和溶剂分离的方

法<sup>[17]</sup>。膜分离技术具有高效、节能、环保等优点,将其应用于重金属废水处理中,可以实现重金属的回收。目前,常用的膜分离法包括微滤、超微滤、纳滤和反渗透等。随着新型膜材的研发和废水处理工艺的发展,膜分离将成为重金属废水资源化的核心技术。例如,电镀废水通过膜处理后被分解为重金属、电镀助剂和水 3 种组分后,可以分别回用到电镀行业中,实现了电镀废水的资源化利用和零排放的要求<sup>[18]</sup>。

### 1.6 生物法

生物法是利用生物体的絮凝、吸附和富集等作用处理重金属废水的一种方式<sup>[19]</sup>,包括生物絮凝、生物吸附和植物修复。

#### 1.6.1 生物絮凝法

生物絮凝是一种利用微生物或其代谢物进行絮凝沉淀而清除污染的方法<sup>[20]</sup>。目前关于生物絮凝的机理存在多种假说尚无统一的解释,但“架桥”原理被广泛接受。其认为絮凝剂表面的电荷或极性基团可通过离子键、氢键和范德华力等吸附多个微粒,并在微粒之间产生“架桥”,然后形成网状三维结构物而沉淀<sup>[21]</sup>。以硫酸盐还原菌(SRB)为生物絮凝剂处理浓度为 100 mg/L 的  $\text{Cr}^{6+}$  的废水时,在 pH 7~8,活性菌浓度 018%~112%,反应时间 16 min 时处理效果最佳<sup>[22]</sup>。

#### 1.6.2 生物吸附法

生物吸附是物质通过共价、静电或分子力的作用吸附在生物体表面的现象,包括 2 个过程:第一,重金属离子与细胞表面的大分子物质和官能基团结合;第二,细胞通过主动运输吸收重金属离子<sup>[23]</sup>。细菌和真菌等微生物的细胞壁和细胞膜表面带有电荷,可作为生物吸附的理想材料<sup>[24]</sup>。从河北省某地的天然水中分离出的蜡芽芽胞杆菌能够有效吸附废水中铅离子和铜离子<sup>[25]</sup>。Zhou等<sup>[26]</sup>从湖南永州某铅锌铜矿中分离得到地衣芽孢杆菌,该菌的整体表面电荷随着 pH 的下降而增加,使得  $\text{Cr}^{6+}$  与生物吸附剂的结合位点的相互作用增强,从而引起对重金属离子除去效率的增强。从某镉污染地分离纯化得到的嗜麦芽窄食单胞菌在镉初始质量浓度为 1.0 mg/L、30℃、pH 为 6~7 时,菌质量浓度为 2.0 g/L,吸附 120 min 后对镉吸附率达到 81.15%,并检测到 C—H、N—H、O—H 为吸附镉离子的主要官能团<sup>[27]</sup>。另外,Michaela等<sup>[28]</sup>设计的水平管式旋转膜生物反应器在滚筒转速 30 r/min,流速 0.5 L/h 时对  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的吸附率分别为 70%、99.9%

和 93.5%。

### 1.6.3 植物修复

植物可以通过吸收、富集等作用消除水体中的重金属离子,达到净化环境的目的,因而植物修复是一种很有潜力的清除环境污染的绿色技术。槐叶萍是一种浮水性蕨类植物,具有较高生长速率和重金属耐受力<sup>[29]</sup>。Bhupinder 等<sup>[30]</sup>研究表明,槐叶萍能从废水中吸取不止 1 种的重金属离子,经 X 射线荧光光谱分析显示对  $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  和  $Cr^{6+}$  的去除率分别为 84.8%、73.8%、56.8% 和 41.4%。此外,其他草本植物如凤眼莲、芦苇等也可用于重金属污染的治理,植物修复在治理重金属污染的同时也可以美化环境。

生物法处理重金属废水适用于低浓度的重金属废水,生物法处理废水适应 pH 和温度条件范围广,抗干扰能力强,具有良好的发展前景。但是应严格控制所用的生物特别是植物的外排,以避免重金属通过食物链传递。

## 2 重金属废水资源化利用的工程实例

目前,重金属废水资源化包括废水资源化和重金属资源化 2 个方面<sup>[28]</sup>,其主要方式是以膜分离为基础联合化学法和电化学等工艺。重金属废水资源化在我国已取得阶段性成果,并且成功运用到实际工程。

### 2.1 膜集成技术处理含铜废水

王立国等<sup>[31]</sup>研发的膜集成技术(超滤、反渗透、离子交换等)处理含胶体、重金属( $Cu^{2+}$ )的工业废水,处理后的水中  $Cu^{2+}$  浓度由 140.1 mg/L 降到 1.58 mg/L,导电率降为 5.9  $\mu s/cm$ ,出水水质达到生产用水要求;所产生的浓缩废水经回收浓缩系统(RO)后进入萃取系统,最后通过电解回收铜,实现废水处理的闭路循环。4 年多运行表明,该工艺可以实现含铜工业废水循环利用,每年可回收电解铜 100 t。

### 2.2 混凝沉淀/膜处理组合工艺处理蓄电池废水

沙昊雷等<sup>[32]</sup>采用混凝沉淀/膜处理组合工艺处理蓄电池生产废水,其规模为 5.0  $m^3/h$ ,进水 pH 为 2~4,铅、镉含量分别为 10、5 mg/L。运行结果表明,混凝沉淀能除去废水中大部分的重金属离子,再结合膜处理工艺可确保出水铅浓度低于 0.3 mg/L,镉浓度低于 0.02 mg/L,保证回用率达 70% 以上。半年多的实际运行结果表明,采用该组合工艺处理废水效果稳定、抗逆性强,具有良好的工业应用

价值。

### 2.3 高效固液分离-重金属废水处理及资源化技术

某公司开发新型高效固液分离(JDL)-重金属废水资源化处理新技术,JDL 处理器具有固液分离、污泥浓缩、金属回收的功能。该技术无需添加 PAM,并且采用 JDL 高效固液分离,可解决 RO 膜堵塞的难题。某产业园使用该技术处理线路板废水,2011 年 7 月运行显示对废水中的铜、镍、铬、锌等去除率可达到 99.6% 以上,其中进水的  $Cu^{2+}$  浓度由 26.38~103.49 mg/L 下降至 0.14~0.23 mg/L,产生污泥中铜质量分数高达 55%~60%,且污泥中的杂质金属(铁、铝)等较少<sup>[33]</sup>。因此该技术可实现废水的回用和重金属的回收。

由以上实例可知,重金属废水资源化主要包括 2 种方式:①直接用膜处理废水,浓缩液通过电解回收重金属。②先向废水中投加沉淀剂除去部分重金属离子,再通过膜处理提高出水质量。前者可直接电解浓缩液实现重金属回收,但原水未经处理,离子浓度较高、负荷较大,需要多级膜处理才能使出水达标;后者由于先形成部分沉淀使得膜负荷降低因而出水易于达标,但产生的沉淀增加了重金属回收的难度。因此两者各有优劣和侧重,前者便于重金属回收,后者易于出水回用。

## 3 重金属废水处理技术的展望

(1)生物法将成为处理重金属废水的主导技术,因为它有传统的物理化学法所无法比拟的优势。生物技术处理重金属废水具有效率高、成本低、选择性高、二次污染少等优点,近年来在含重金属废水处理领域引起了人们普遍的关注,并进行了广泛的研究。另外,通过基因工程和分子生物学技术改造的工程菌在重金属废水处理方面显示出更强大的优势。

(2)基于人类正面临着环境污染和金属资源匮乏的双重困境,人们对重金属废水处理的要求从简单处理后的出水达标提升到重金属资源的回收利用的高度。重金属废水资源化不仅会带来可观经济效益,而且会产生良好的社会效应,膜分离技术使得重金属废水的资源化成为现实。随着重金属废水资源化研究的推进和新型膜材料技术的发展,膜分离技术在该领域的应用前景将更加广阔。

### 参考文献

[1] 李定龙,姜晟. 重金属废水处理的方案比较研究[J]. 工业安全

- 与环保,2005,31(12):18-19.
- [2] Xu Ying, Zhang Fang. Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate[J]. Journal of Hazardous Materials,2006, B137:1636-1642.
- [3] Yao Jen tu, Chien Kuei Chang, Chen Feng you, *et al.* Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process [J]. Journal of Hazardous Materials,2012,209/210:379-384.
- [4] 付丰连. 物理化学法处理重金属废水的研究进展[J]. 广东化工,2010,37(4):115-117.
- [5] 王昊,刘贵昌,邢明秀,等. 电解法降解化学镀镍废液 COD 的研究[J]. 环境保护与循环经济,2011,31(5):47-49,75.
- [6] 王小艳. 浅议含重金属废水处理技术[J]. 有色技术设计与研究,2008,29(6):41-42,56.
- [7] Hui K S, Chao C Y H, Kot S C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials,2005, B127:89-101.
- [8] Gaballah I, Goy D, Allain E, *et al.* Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks[J]. Metall Trans,2008, B28:13-23.
- [9] Wan Ngh W S, Hanafiah M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review[J]. Bioresource Technology,2008,99:3935-3948.
- [10] Torres J D, Faria E A. Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine [J]. Journal of Hazard Mater, 2006, B129:239-243.
- [11] Okieimen F E, Sogbaiké C E, Ebohoayé J E. Removal of cadmium and copper ions from aqueous solution with cellulose graft copolymers. Sep[J]. Purif Technol,2005,44:85-89.
- [12] 张蕊,葛滢. 稻壳基活性炭制备及其对重金属吸附研究[J]. 环境污染与防治,2011,33(2):41-45,51.
- [13] 贾燕,汪洋. 重金属废水处理技术的概括及前景展望[J]. 中国西部科技,2007,6(4):10-13.
- [14] 鲁栋梁,夏璐. 重金属废水处理方法与进展[J]. 化学技术与开发,2008,37(12):32-36.
- [15] 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.
- [16] 唐树和,徐芳. 离子交换法处理含 Cr(VI) 废水的研究[J]. 应用化工,2007,36(1):22-28.
- [17] 崔志新,任庆凯. 重金属废水处理及回收的研究进展[J]. 环境与科学,2010,33(12):375-377.
- [18] 孔健. 膜分离技术在废水资源化处理领域的应用研究[J]. 科协论坛,2012,27(10):106-107.
- [19] 马前,张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J]. 环境工程学报,2007,1(7):10-14.
- [20] 张建梅,韩志萍. 重金属废水的治理和回收综述[J]. 湖州师范学院学报,2002,24(3):48-51.
- [21] 沈晴,解庆林,王敦球. 三种处理重金属废水的生物方法[J]. 广西科学院报,2005,21(2):122-126.
- [22] 马军,邱立平. 微生物絮凝法处理含铬工业废水中试研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报,2001,34(5):44-48.
- [23] Ahluwalia S S, Goyal D. Microbial and Plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater[J]. Bioresource Technology,2007,98:2243-2257.
- [24] Sisca O Lesmanaa, Novie Febrianaa. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater[J]. Biochemical Engineering Journal,2009,44:19-41.
- [25] Pan J H, Liu R X, Tang H X. Surface reaction of bacillus cereus biomass and its biosorption for lead and copper ions[J]. J Environ Sci,2007,19:403-408.
- [26] Zhou M, Liu Y, Zeng G, *et al.* Kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) biosorption by dead Bacillus licheniformis biomass [J]. World J Microbiol Biotechnol,2007,23:43-48.
- [27] 邱云云,尹华叶,锦韶,等. 嗜麦芽窄食单胞菌对镉的吸附[J]. 环境污染与防治,2011,33(4):40-45.
- [28] Michaela Zeiner. Tonci removal of Cr, Mn, and Co from textile wastewater by horizontal Rotating tubular bioreactor [J]. Environmental Science & Technology,2012,46:10690-10696.
- [29] Dhir B, Sharmila P, Pardha Saradhi P, *et al.* Physiological and antioxidant responses of salvinia natans exposed to chromium-rich wastewater[J]. Ecotoxicol Environ Saf,2009, B72:1790-1797.
- [30] Bhupinder Dhir, Sheela Srivastava. Heavy metal removal from a multi-metal solution and wastewater by salvinia natans[J]. Ecological Engineering,2011,37:893-869.
- [31] 王立国,高从塔,王琳,等. 膜集成技术处理含铜工业废水[J]. 中国给水排水,2005,21(11):82-85.
- [32] 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]. 中国给水排水,2010,26(4):74-76.
- [33] 陶琨,廖志民. 新型高效重金属废水资源化处理技术研发与应用[J]. 环境保护,2011,39(11):64-67. ■

## 中国首个大型页岩气田提前进入商业开发

2014年3月24日,中国石油化工股份有限公司(中国石化)宣布,中国石化页岩气勘探开发取得重大突破,将在2017年建成国内首个百亿方页岩气田——涪陵页岩气田。这标志着我国页岩气开发实现重大战略性突破,提前进入规模化商业化发展阶段。这对加快我国能源结构调整,缓解我国中东部地区天然气市场供应压力,加快节能减排和大气污染治理具有重要意义。

根据现有地质资料和产能评价,中国石化在重庆发现了我国首个大型页岩气田——涪陵页岩气田,资源量2.1万亿 $m^3$ ,计划2017年建成年产能100亿 $m^3$ 的页岩气田,相当于建成一个1000万吨级的大型油田。其中,预计2014年底涪陵页岩气田将实现产能18亿 $m^3/a$ ,2015年底将建成产能50亿 $m^3/a$ ,为原计划的10倍。(张力)