

国内外重金属废水处理新技术的研究进展

马前 张小龙

(同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092)

摘要 有毒重金属对环境的严重威胁正逐渐成为全球性问题,着重综述了近年来国内外重金属污染处理技术的研究与进展。除了改进传统的化学、物理方法外,各种廉价高吸附性能的吸附剂、新型可选择性重金属捕集剂都是研究的焦点。特别是随着生物技术的发展,利用功能菌和植物处理含重金属污染已取得相当成效,并在工业上进行了实际应用。研究和发新型天然吸附剂、重金属捕集剂和生物技术,加强多种技术的综合应用,是治理重金属污染的有效途径。

关键词 重金属废水 廉价吸附剂 重金属捕集剂 微生物 植物修复法 进展

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)07-0010-05

Advances in new technology for heavy metal wastewater treatment at home and abroad

Ma Qian Zhang Xiaolong

(School of Life Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract The serious threat of poisonous heavy metal pollution to the environment becomes a global problem. The researches and developments on heavy metal pollution treatment at home and abroad are summarized in this paper. Besides the improved traditional chemical and physical methods, the low-priced, high adsorption properties of adsorbent and new style heavy metal chelating agents are the focus of research. With the development of biological technology, functional bacteria and plants are more efficient in heavy metal treatment and are practically used in industries. Combined application of various technologies is the potent way to heavy metal treatment based on advances of new-style natural adsorbents, heavy metal chelating agents and biological technology.

Key words heavy metal wastewater; cheap adsorbent; new-style heavy metal chelating agent; microorganism; phytoremediation; advance

空气、土壤和水中的有毒重金属对环境的严重威胁正逐渐成为全球性问题,因此与环境相关的有毒重金属离子的有效去除与分离技术就成为一项富于挑战性的工作。

目前,世界各国重金属废水处理方法主要有三类^[1]:第一类是废水中重金属离子通过发生化学反应除去的方法,包括中和沉淀法、硫化物沉淀法、铁氧体共沉淀法、化学还原法、电化学还原法和高分子重金属捕集剂法等。第二类是使废水中的重金属在不改变其化学形态的条件下进行吸附、浓缩、分离的方法,包括吸附、溶剂萃取、蒸发和凝固法、离子交换和膜分离等。第三类是借助微生物或植物的絮凝、吸收、积累、富集等作用去除废水中重金属的方法,其中包括生物絮凝、生物化学法和植物生态修复等。

传统的化学、物理法处理成本高、效果不稳定,除了应用清洁生产和循环经济技术从源头上对重金属的使用和排放进行遏制之外,还需要更多地研究

和发展新型天然吸附剂、重金属捕集剂和生物技术对重金属污染的治理,发挥它们成本低、效率高的优势,并加强多种治理技术的综合应用,寻找治理重金属污染新的有效途径。本文作者着重就近年来重金属废水处理各种新技术,特别是各种廉价高效吸附剂、新型重金属捕集剂、微生物处理技术及植物生态修复的研究进行总结。

1 几种重金属废水处理技术的最新进展

1.1 吸附法

吸附法是利用吸附剂活性表面对重金属离子的吸引来去除废水中的重金属离子的一种方法。吸附

收稿日期:2006-07-15; 修订日期:2007-04-21

作者简介:马前(1962~),男,副教授,主要从事高级氧化技术及环境微生物与污染控制研究工作。

E-mail:maq@mail.tongji.edu.cn

剂种类很多,常用的有活性炭,活性炭可以同时吸附多种重金属离子,吸附容量大。但活性炭价格贵,使用寿命短,需再生,操作费用高。因此,近年来,国内外许多学者把注意力转向寻找可替代的吸附材料,一类是玉米棒子芯、白杨木材锯屑等自然资源作为天然吸附材料^[2],如白杨木材锯屑或橄榄叶研磨渣可以吸附电镀废水中的汞、铅铜、锌和镉^[3,4];麦麸对重金属离子有优良的吸附性能,在约10 min内达到吸附平衡,吸附容量分别为: Hg^{2+} 70 mg/g、 Pb^{2+} 63 mg/g、 Cd^{2+} 21 mg/g、 Cu^{2+} 15 mg/g、 Ni^{2+} 13 mg/g及 Cr^{3+} 9.3 mg/g,不仅速率快,并且还具有良好的选择性^[5]。Parsons等^[6]研究了啤酒花对含铜、锌和氰化物废水的吸附作用和螯合作用,取得很好的结果。Pino等^[7]则用椰壳粉吸附镉,研究了金属离子浓度和pH的影响以及镉的吸附动力学,表明其对镉处理具有很强的能力;另一类是利用微生物作为生物吸附材料。生物吸附剂是一种特殊的离子交换剂,与常规离子交换剂不同,起作用的是生物细胞,主要有菌体、藻类和细胞提取物等。对不同的重金属离子表现出不同的吸附能力,造成吸附能力大小的主要原因在于微生物细胞表面的结构,并且受pH值和温度等环境因素的影响。叶锦韶等^[8]利用复合生物吸附剂FY01与活性污泥作为吸附材料,建立了柱式生物曝气法,串联处理Cr、Cu和COD浓度分别为60.4、4.51和48.2 mg/L的电镀废水2 h后,去除率分别高达92.1%、99.2%和71.4%。Breuer等^[9]利用泥炭藓去除水中的Fe、Al、Pb、Cu、Cd和Zn等金属离子,均取得较令人满意的效果,生物吸附剂具有其他吸附剂所不具有的优点,例如:原料的来源广、价格低、吸附能力强、易于分离回收重金属等特点,因此在国外已经被较为广泛应用。但此法也存在一些问题:吸附容量较易受环境因素影响,另外,生物吸附材料对重金属的吸附具有选择性,而重金属废水中往往含有多种重金属,应用上受到一定限制等。

1.2 新型金属捕集剂

重金属捕集剂可采用二烷基二硫代磷酸的铵盐、钾盐或钠盐,活性基团(给电子基团)为二硫代磷酸。因活性基团中的硫原子电负性小、半径较大、易失去电子并易极化变形产生负电场,故能捕捉阳离子并趋向成键,生成难溶于水的二烷基二硫代磷酸盐。当捕集剂与某一金属离子结合时,均通过其结构中的2个硫与烷基及磷酸根和金属离子形成多

个环,故形成的化合物为螯合物,并具有高稳定性。

Navarro等^[10]通过聚阳离子-聚阴离子合成物的PEI沉淀重金属,结合其甲基化二氧磷基丙酮衍生物对水溶液进行沉淀作用,即使在有高浓度的非过渡金属离子的情况下仍可以除去废水中 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 等重金属离子。徐颖等^[11]也用PEI处理含多种重金属的废水,讨论了各个因素对重金属废水处理效果的影响,并就捕集产物的稳定性与传统中和沉淀法进行了比较。试验结果表明,重金属捕集剂对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的去除率均可达99%以上,且处理效果不受pH值、共存金属离子的影响。捕集剂与这些金属离子生成的螯合物稳定性高于中和沉淀法所得产物的稳定性,因而减少了捕集产物再次污染环境的风险。相波等^[12]以玉米淀粉为原料,合成了交联氨基淀粉(CAS)和DTC改性淀粉(DTCS),两者在298 K时的吸附速率常数分别为 1.758 h^{-1} 和 10.32 h^{-1} 。他们还对壳聚糖(CTS)进行化学改性,合成了一种重金属捕集剂-二硫代氨基甲酸改性壳聚糖(DTC-CTS),实验表明,与未改性的CTS相比,DTC-CTS捕集重金属的性能更好,可以在更宽的pH范围内使用,捕集重金属的数量更大。

于明泉等^[13]研制了新型金属捕集剂PEI,以含 Ni^{2+} 废水作为处理对象,在研究了影响去除效果的因素基础上,更深入考察高分子重金属絮凝剂的结构和性能的关系。发现水中某些二价阳离子的存在不仅不会消耗高分子重金属絮凝剂的用量,相反会促进 Ni^{2+} 的絮凝沉淀,而 Fe^{3+} 会与 Ni^{2+} 竞争高分子重金属絮凝剂分子中二硫代羧基上的配位基, Ni^{2+} 和致浊物质能互相促进彼此的去除率。

重金属捕集剂能够结合重金属离子,生成稳定且难溶于水的金属螯合物。反应的效率较高,处理重金属废水时污泥沉淀快,含水率低,并具有良好的选择性,可将部分重金属离子与其他离子分离、回收再利用,从而克服了传统化学处理法的不足,为后续的处理提供了方便,特别对废水中重金属含量低的废水,处理费用相对较低,相信有很好的应用前景。

1.3 微生物处理技术

生物处理技术是借助微生物或植物的絮凝、吸收、积累和富集等作用去除废水中重金属的方法。

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^[14]。微生物絮凝剂是一类由微生物产生并分泌到细胞外、具有絮凝活性的代谢物,一般由多糖、蛋白质、DNA、纤维素、糖蛋白和聚氨基酸等高分子物质构成,分子中含有多种官能团,能使水中胶体悬浮物相互凝聚沉淀。王国惠^[15]从活性污泥中筛选到一株产絮凝剂的菌株 WJ2100。该菌株产絮凝剂的适宜 pH 为 6.5,对 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 均有较好的促絮凝作用, Ca^{2+} 尤为显著。康建雄等^[16]进行了生物絮凝剂 Pullulan 絮凝水中 Pb^{2+} 的试验,探讨了 Pullulan 与电解质 AlCl_3 的复合比、絮凝溶液 pH 值以及初始 Pb^{2+} 浓度对絮凝效果的影响。结果表明,在 Pullulan 与 AlCl_3 用量比为 4:1.1、溶液 pH 值为 6.5~7、 Pb^{2+} 初始浓度为 10、25、60 和 100 mg/L 时,分别投加 8、25、40、80 mg/L 的 Pullulan,对 Pb^{2+} 的去除率可达最高,分别为 73.86%、76.30%、77.07% 和 81.19%。6 次重复性试验表明, Pullulan 的絮凝效果具有较高的稳定性。

生物絮凝法具有无机絮凝剂和合成有机絮凝法无法比拟的优点,处理废水安全方便无毒、不产生二次污染、絮凝效果好,但当前也存在着生产成本较高、活体絮凝剂保存困难、难以进行工业化生产的难题,大部分生物絮凝剂还处于探索研究阶段。

1.3.2 生物化学法

生物化学法指通过微生物处理含重金属废水,将可溶性离子转化为不溶性化合物而去除。硫酸盐生物还原法是一种典型生物化学法,该法是在厌氧条件下硫酸盐还原菌通过异化的硫酸盐还原作用,将硫酸盐还原成 H_2S ,重金属离子和 H_2S 反应生成溶解度很低的金属硫化物沉淀而被去除,同时 H_2SO_4 的还原作用可将 SO_4^{2-} 转化为 S^{2-} 而使废水的 pH 值升高,从而形成重金属的氢氧化物而沉淀。中国科学院成都生物研究所从电镀污泥、废水及下水道铁管内分离筛选出 35 株菌株,从中获得高效净化 Cr(VI) 复合功能菌^[17]。袁建军等^[18]利用构建的高选择型基因工程菌生物富集模拟电解废水中的汞离子,发现电解废水中其他组分的存在可以增大重组菌富集汞离子的作用速率,且该基因工程菌能在很宽的 pH 范围内有效地富集汞。但高浓度的重金属废水对微生物毒性大,故此法有一定的局限性,不过,可以通过遗传工程、驯化或构造出具有特殊功能的菌株,微生物处理重金属废水一定具有十分良好的应用前景。

1.4 植物修复法

植物修复法是指利用植物通过吸收、沉淀和富集等作用降低被污染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。利用植物处理重金属,主要由三部分组成,一是从废水中吸取、沉淀或富集有毒金属;二是降低有毒金属活性,从而可减少重金属被淋滤到地下或通过空气载体扩散;三是将土壤中或水中的重金属萃取出来,富集并输送到植物根部可收割部分和植物地上枝条部分,通过收获或移去已积累和富集了重金属植物的枝条,降低土壤或水体中的重金属浓度。在植物修复技术中能利用的植物有藻类、草本植物和木本植物等。已有文献涉及到玉米、向日葵、燕麦、大麦、豌豆、烟草、印地安芥菜和莴苣等植物对重金属的修复作用研究^[19-22]。Yang 等^[23]构建的湿地系统对 Cd 的去除率为 94%,Pb 为 99.04%,Zn 为 97.3%,TSS 达到 98.95%,湿地系统出水口水质指标均保持稳定。Prasad 等^[24]考察了冬青属植物根、茎、叶的植物组织作为吸附剂在自然温度下处理 Cr、Ni、Cu、Cd 和 Pb 的能力,发现 Ni 的吸附量最高,大部分在根部组织中多价螯合,浓度高达 428.4 ng/g 干重。此外,人们还利用藻类对重金属的强吸附力来处理重金属废水,相关研究已有大量报道^[25]。例如每克马尾藻类海草可吸附相当于自身干重 10% 的 Cd^[26],而一些特殊的苔藓可以在重金属含量很高的环境中生存并将重金属积聚于细胞内^[27]。

植物修复法与其他的方法相比具有技术和经济上的双重优势,实施较简便、成本较低^[28]和对环境扰动少。种植植物不仅可以净化和美化环境,而且在清除土壤中重金属污染物的同时,可以从富含金属的植物残体中回收贵金属,取得直接的经济效益。缺点是治理效率较低,不能治理重污染土壤。由于一种植物只吸收一种或 2 种重金属,难以全面清除土壤中的所有污染物^[29]。另外施加有机螯合剂虽能增强对重金属的富集能力,却可能会造成有毒元素地下的渗漏,形成潜在的污染风险^[30],且增加了运行成本。总之,植物修复技术作为一种新的污染治理替代技术,尽管具有极大的潜力和市场前景,但目前主要还停留于实验室模拟研究阶段,许多研究是根据盆栽试验估算出相应的植物修复潜力,因此植物修复技术从实验室走向产业化应用还需时日。

表 1 为廉价高效吸附性吸附剂、新型重金属捕集剂、生化法及植物生态修复法等 4 种方法的比较。

表1 重金属废水4种处理方法比较

Table 1 Comparison of four heavy metal wastewater treatment methods

| 方法 | 处理效果 | 出水水质 | 耗碱量 | 多重金属处理能力 | 工程成本 | 运行成本 | 技术控制 |
|-------|------|------|-----|----------|------|------|---------|
| 吸附法 | 较高 | 较好 | 不 | 可 | 低 | 低 | 操作、管理简单 |
| 新型捕集剂 | 高 | 好 | 少量 | 可 | 较低 | 较高 | 操作、管理严格 |
| 微生物 | 高 | 好 | 耗 | 可 | 高 | 低 | 操作、管理较严 |
| 植物修复法 | 较高 | 一般 | 不 | 难 | 低 | 低 | 操作、管理便利 |

2 重金属废水治理技术的展望

重金属污染对于环境和人类造成的危害已越来越多地为人们所熟知,随着全球可持续发展战略的进一步实施,对重金属废水的处理要求也将日益严格。重金属废水是一个十分复杂的混合体系,用单一处理技术处理已经很难达到处理要求。本文作者对此类废水进行研究,建议重金属废水处理技术主要应向以下几个方面发展:

(1)加强微生物和植物去除金属的机理研究,在现有研究的基础上,着重通过现代分析技术研究金属离子在细胞内外的沉积部位和状态、金属与细菌中的特定官能团以及植物中的螯合物结合的方式以及官能团结构和特性,并结合材料学、分子生物学、基因工程学等学科,开发出更加高效的微生物菌种,筛选出重金属超累积植物;

(2)对物理处理新技术、生物处理新技术和计算机辅助应用技术的开发和应用;

(3)注重对环境无影响和无毒无害新型水处理药剂的开发和利用;

(4)重点加强现有重金属处理技术的综合应用,形成各种组合工艺,扬长避短;

(5)高效、低耗地去除废水中重金属离子的同时,实现废水回用和重金属回收。

参考文献

- [1] 冯彬, 张利民. 电镀重金属废水治理技术研究现状及展望. 江苏环境科技, **2004**, 17(3): 38~40
- [2] Gabriela Huamán Pino, Luciana Maria Souza de Mesquita, Mauricio Leonardo Torem, et al. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. Minerals Engineering, **2006**, 19(5): 380~387
- [3] Marina Šćiban, Bogdanka Radetić, Žarko Kevrešan, et al. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. Bioresource Technology, **2007**, 98(2): 402~409
- [4] Pagnanelli F., Toro L., Veglio F. Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: A preliminary study. Waste Management, **2002**, 22(8): 901~907
- [5] 周利民, 刘峙嵘, 许文苑. 麦麸对重金属离子的吸附性能研究. 离子交换与吸附, **2005**, 21(4): 370~375
- [6] Parsons J. G., Hejazi M., Tiemann K. J., et al. An XAS study of the binding of copper(II), zinc(II), chromium(III) and chromium(VI) to hops biomass. Microchemical Journal, **2002**, 71(2~3): 211~219
- [7] Pino G. H., L. M. Souza De Mesquita, Torern M. L., et al. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. Minerals Engineering, **2006**, 19(5): 380~387
- [8] 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 等. 柱生物曝气法吸附处理含铬废水. 环境污染治理技术与设备, **2006**, 7(1): 102~105
- [9] Breuer K., et al. Heavy metal accumulation (lead and cadmium and ion exchange in three species of sphagnaceae) I. Main principles of metal accumulation in sphagnaceae. Oecologia, **1990**, 82(4): 758~764
- [10] Ronald R. Navarro, Shinji Wada, Kenji Tatsumi. Heavy metal precipitation by polycation-polyanion complex of PEI and its phosphonomethylated derivative. Journal of Hazardous Materials, **2005**, 123(1~3): 203~209
- [11] 徐颖, 张方. 重金属捕集剂处理废水的试验研究. 河海大学学报(自然科学版), **2005**, 33(2): 153~156
- [12] 相波, 李义久, 倪亚明. 螯合淀粉衍生物对铜离子吸附性能的研究. 环境化学, **2004**, 23(2): 193~197
- [13] 于明泉, 常青. 高分子重金属絮凝剂的性能及作用机理研究. 环境科学学报, **2005**, 25(2): 180~185
- [14] 程树培, 崔益斌, 杨柳燕. 高絮凝性微生物育种生物技术研究与进展. 环境科学进展, **1995**, 12(1): 65~69
- [15] 王国惠. 一株生物絮凝剂产生菌的筛选及絮凝活性研究. 微生物学通报, **2006**, 35(5): 107~111
- [16] 康建雄, 吴磊, 朱杰, 等. 生物絮凝剂 Pullulan 絮凝 Pb^{2+}

- 的性能研究. 中国给水排水, **2006**, 22(19): 62 ~ 64
- [17] 李福德. 微生物治理电镀废水方法. 电镀与精饰, **2002**, 24(2): 35 ~ 37
- [18] 袁建军, 卢英华. 高选择性重组基因工程菌治理含汞废水的研究. 泉州师范学院学报, **2003**, 21(6): 71 ~ 75
- [19] Ilya Raskin, Stephen D. Ebbs, Leon V. Kochian. Phytoextraction of zinc by oat, barley and Indian mustard. Journal of Environmental Science & Technology, **1998**, 32(6): 802 ~ 806
- [20] Rufus Chaney, Minnie Malik, Yin M. Li. Phytoremediation of soil metals. Journal of Current Opinion in Biotechnology, **1997**, 8(3): 279 ~ 284
- [21] Kayser K., Wenger A., Keller A., et al. Enhancement of phytoremediation of Zn, Cd and Cu from calcareous soils: The use of NTA and sulfur amendments. Environmental Science and Technology, **2000**, 34(9): 1778 ~ 1783
- [22] 渠荣遴, 李德森, 杜荣筹, 等. 低浓度含重金属废水的植物修复作用研究. 现代仪器, **2003**, 3: 32 ~ 34
- [23] Prasad M. N. V., Freitas H. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak). Environmental Pollution, **2000**, 110(2): 277 ~ 283
- [24] Prasad M. N. V., Freitas H. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak). Environmental Pollution, **2000**, 110(2): 277 ~ 283
- [25] Mostafa M. El-Sheekh, Wagieh A. El-Shouny, Mohamed E. H. Osman, et al. Growth and heavy metals removal efficiency of *Nostoc muscorum* and *Anabaena subcylindrica* in sewage and industrial wastewater effluents. Environmental Toxicology and Pharmacology, **2005**, 19(2): 357 ~ 365
- [26] Silke Schiewer. Modelling complexation and electrostatic attraction in heavy metal biosorption by *Sargassum biomass*. Journal of Applied Phycology, **1999**, 11(1): 79 ~ 87
- [27] Fumihisa Kobayashi, Rumiko Kofuji, Yuya Yamashita, et al. A novel treatment system of wastewater contaminated with copper by a moss. Biochemical Engineering, **2006**, 28(3): 295 ~ 298
- [28] Mench M., Vangronsveld J., Lepp N. W., et al. Physicochemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: Vangronsveld J., Cunningham S., eds. Metal contaminated Soils: In Situ Inactivation and phytoremediation. New York: Landes Biosciences, Springer, **2000**
- [29] 韦朝阳, 陈同斌. 重金属污染植物修复技术的研究与应用现状. 地球科学进展, **2002**, 17(6): 833 ~ 839
- [30] Lasat M. M. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms. Journal of Environmental Quality, **2002**, 31: 109 ~ 120