



废水中重金属的絮凝去除与回用

袁振¹, 朱佳², 韩相奎¹

(1. 吉林建筑工程学院、市政与环境工程学院, 吉林 长春 130021;

2. 深圳职业技术学院、建筑与环境工程学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 本文综述了絮凝法去除废水中重金属的复合工艺、相关的混凝剂以及重金属的回收。

关键词: 絮凝; 重金属; 回收

重金属废水是指矿山、冶炼、电子、化工、机械制造等工业生产中排出的含重金属的废水。该废水如果处理不当, 会造成严重的重金属污染与人体危害。废水中的重金属具有如下特点: 微量浓度的重金属就可产生毒性, 毒性具有长期性和持续性^[1], 可生物富集, 在生物作用下能产生毒性更强的金属有机物^[2]。目前只能通过转移其存在位置和转变其物化形态的方式加以回收。回收废水中的重金属, 一方面可以减轻对环境的污染, 另一方面可以循环使用, 既可节约资源又可节省开支。

水中的颗粒物和胶体吸附重金属离子, 加上重金属离子本身的水解, 使得重金属离子的多数成为颗粒态^[3]。还有一些离子被水中的螯合剂吸附, 成为各种配合物, 仍以溶解态存在于水中^[4]。

混凝法通过将水中颗粒物和胶体形成矾花, 加快粒子的聚沉, 达到颗粒态的金属从水中分离的目的。其具有设备简单, 操作方便, 便于间歇运行, 效果好的优点。用混凝法去除废水中的重金属得到广泛的研究, 取得丰硕的成果。赵雅芝等^[5]用化学混凝法处理电镀废水, 对铬、镍、铜、铁的去除率均达到99%以上。在实际工程中, 絮凝工艺作为水处理的一个必要的单元操作, 还需要增加后续处理工艺。Z.Song等^[6]对制革废水的研究表明, 在实验室单用混凝法, 以硫酸铝和氯化铁作混凝剂, 能去除38%-46%的悬浮物、30%-37%的COD、74%-99%的铬, 不能达到预期的效果。这可以通过结合其他工艺、改变混凝剂或添加助凝剂来改善。下面分别介绍混凝法去除水中重金属的复合工艺、混凝剂、重金属回收。

1 复合工艺

重金属废水成分复杂, 除了各种重金属以外, 还有有机物、氨氮等其他污染物, 单用混凝工艺往往不能达到预期目的, 可以结合其他工艺实现对污染物的有效去除。钱湛等^[7]采用Fenton氧化-混凝联合工艺处理络合铜镍废液, 除掉了

96.98%的COD, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率都超过了99.9%, 处理水达到国家一级排放标准。高宜等^[8]采用化学沉淀-混凝-砂滤-活性炭吸附组合工艺处理首饰加工废水, 化学沉淀法结合混凝法去除重金属和表面活性剂, 后续步骤进一步吸附有机物, 使上清液中 Ni^{2+} 浓度降至0.037mg/L, Cu^{2+} 浓度降至0.54mg/L以下, COD和SS也分别有95%和71%的去除率, 处理工艺运行稳定, 出水可达标排放。

林敏清等^[9]对兰州金川科技园中含高浓度氨氮、高COD、大量重金属的工业废水通过组合工艺, 先一级絮凝沉淀其中的钴、铬, 再两段吹脱除氨氮, 之后二级絮凝沉淀除镍, 随后对有机物采用生化处理。为保证出水稳定, 在每级重金属离子絮凝、反应、沉淀之后加一级砂滤, 生化处理后增加一级活性沸石过滤。

鉴于混凝法处理电池厂工艺废水在汞含量高时效果较差, 还会使污泥受到汞的污染, 朱又春等^[10]用微电解-混凝沉淀法处理电池厂含汞、锌、锰的废水, 先用微电解除汞, 使汞优先富集于污泥中, 而后用混凝沉淀法去除锌、锰, 使得含锌、锰的污泥避免了汞的污染, 便于金属锌和锰的回收。

2 混凝剂

铝盐和铁盐是工业上大量使用的混凝剂。由于铝盐有毒, 会造成二次污染, 铁盐能腐蚀管道, 加上混凝操作存在运行费用高, 絮渣多, 不易后续处理, 絮凝沉降时间长等缺陷, 研究人员在实验室研制出新型混凝剂, 并进行了相关的试验。

2.1 生物絮凝剂

生物絮凝剂无毒、无二次污染、可生物降解。它们用作絮凝剂处理重金属废水, 效果很好。栾兴社等^[11]利用节杆菌LF-Tou2发酵产生的多糖作絮凝剂, 对含重金属的水样进行试验, 得到 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的絮凝去除率分别为100%和93.86%的结果。康建雄等^[12]用普鲁兰(短梗霉多糖)为絮凝剂试验处理含铅水样, 结果表明, 普鲁兰的絮凝稳定性较好, 除铅

率可达70%以上。马军等^[13]以硫酸盐还原菌代谢产物作絮凝剂,对含铬废水进行中试研究,除铬率达99%,并得出了其经验水质模型。

2.2 重金属捕捉剂

重金属捕捉剂可以与重金属离子强烈整合,生成絮状沉淀。使用重金属捕捉剂作絮凝剂,可以有效去除水体中溶解态的金属。张小燕等^[14]用水溶性氨基二硫代甲酸型整合树脂(DTCR)处理含锌废液,除锌率达98%以上。白滢等^[15]以PEX作高分子重金属絮凝剂来处理电镀废水,对水中 Ni^{2+} 的去除率达95%以上,对 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 的去除率达99%以上。郑怀礼等^[16]用重金属捕捉剂兼絮凝剂CU3#做实验,99%以上的铜和铅都得到了去除。由于重金属捕捉剂价格昂贵,处理费用高,在实际应用中难以推广^[9]。

2.3 复合絮凝剂

联合使用絮凝剂与助凝剂或几种混凝剂,可产生比用单一混凝剂要好的效果。邵颖等^[17]通过除浊实验发现,聚合铝与壳聚糖复合使用的效果远好于单独使用其中的一种。二者进行复合能使絮体的形成加快,成泥易压缩脱水。用于处理炼铜废水,金属去除率达97%以上,具有良好的效果。胡献舟等^[18]发现化学中和-混凝沉淀法处理含镍污水,含镍污泥沉降很慢,加入粉煤灰可明显加快污泥沉降速率,用PAC作混凝剂、粉煤灰作助凝剂,可使污泥体积减少58%,污泥的比阻抗降低,脱水效率得到提高。

研究人员发现,对水中的铬,以氢氧化钠作助凝剂,PAC作混凝剂,可实现对铬的理想去除^[19]。对含汞废水,以蛭石作助凝剂,聚硫酸铝为絮凝剂,可以取得好的处理效果^[20]。氯化铁和石灰或者PFS和铁粉进行联合投加可以很好地去除水中的铅^[21,22]。

几种混凝剂一起投加使用,一般会有一个最佳配比关系,按这个配比投加,就能产生最佳的絮凝效果。刘存海等^[23]通过对电镀废水的絮凝处理的逐次试验发现,把聚合氯化铝、聚合硫酸铁、阳离子型聚丙烯酰胺以2:3:1的配比投加,可取得最好的除铬效果。

2.4 发展方向

一些原料丰富、廉价易得的材料可以作成混凝剂应用于实践之中。研究者对此进行了尝试。G.M.Ayoub等^[24]用石灰和氢氧化钠碱化废水,以海水盐卤作混凝剂,针对镉、铬、铅、汞、锌、砷、镍、铜这八种金属,分别配制只含某一种重金属的水样和这八种金属都含的水样,研究发现,无论是哪种水样,前五种金属均有大于90%的去除率。

据报道,在实验室把工业废弃物加工成混凝剂或者助凝剂,处理重金属废水,取得了很好的成果。如果能够大规模应用于污水处理厂,既能减少废弃物,节约土地,又能减少常规混凝剂的使用,节省企业的开支。李爱阳等^[25]从造纸

黑液中提取木质素磷酸盐制作接枝共聚木质素,用于处理电镀废水,使废水中铜、锌、铅、镍均得到90%以上的去除。吕福荣等^[26]将硼泥(硼矿废渣)烘干粉碎,对电镀废水进行絮凝处理,去除了99%以上的六价铬。为实现粉煤灰的资源化利用,朱启红等^[27]制作了粉煤灰基混凝剂处理垃圾渗滤液,96.3%的六价铬得到去除。李国清等^[28]把细木屑在铁盐溶液和硝酸中浸泡一天,经抽滤烘干,用来处理含铬废水,吸附除铬率为70%,加上絮凝工艺,总共可去除99%的铬。金若菲等^[29]以城市污水厂的脱水污泥为原料制备了一种新型絮凝剂,除铬率在80%以上。

3 重金属的回收

经絮凝沉淀后的污泥,用高浓度的强酸浸泡,污泥中的金属溶解到酸液中,可以重新利用^[15,30]。刘存海等^[31]将絮凝沉淀后的污泥离心分离,用硫酸浸泡污泥,得到硫酸铬溶液,再浓缩结晶成硫酸铬晶体,用作铬鞣剂。

4 结语

当前用混凝的方法处理重金属废水还存在难以单独处理成分复杂的污水,新型混凝剂的使用大都只停留在实验室阶段,在新建污水处理厂推广应用的空间很大。再次使用从沉淀污泥中回收的重金属,可以给企业带来可观的经济效益。

参考文献

- [1] 王绍文. 重金属废水的危害及防治[J]. 金属世界, 1997; (5): 12-13
- [2] 唐讯. 催化剂生产工业废水中重金属的危害及治理[J]. 石油化工, 2004; (33): 1395-1397
- [3] 常青. 水处理絮凝学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 223-224
- [4] 于明泉, 常青. 高分子重金属絮凝剂的性能及作用机理研究[J]. 环境科学学报, 2005; 25(2): 180-185
- [5] 赵雅芝, 薛大明. 用混凝法除去电镀废水中重金属的研究[J]. 工业水处理, 1993; 13(5): 20-22
- [6] Z.Song, C.J. Williams, R.G.J. Edyvean. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation[J]. Desalination, 2004, 164: 249-259
- [7] 钱湛, 铁柏青, 孙健等. 氧化-混凝联合工艺处理络合铜镍废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006; 7(5): 119-123
- [8] 高宜, 于水利, 许霞等. 首饰加工废水处理工艺研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2009; 25(1): 30-32, 55
- [9] 林敏清, 刘航. 含氮有机物重金属离子废水试验与设

- 计[J]. 金川科技, 2009; (1): 15-19
- [10] 朱又春, 林建民, 林美强等. 电池厂含汞废水的微生物处理[J]. 环境保护, 1999; (3): 12-13, 16
- [11] 栾兴社, 王桂宏, 祝磊等. 节杆菌LF-Tou2产生絮凝剂的培养及去除重金属的作用研究[J]. 化工科技, 2004; 12(3): 6-10
- [12] 康健雄, 吴磊, 朱杰等. 生物絮凝剂Pullulan絮凝Pb²⁺的性能研究[J]. 中国给水排水, 2006; 22(19): 62-64
- [13] 马军, 邱立平, 郝醒华等. 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
- [14] 张小燕, 党西胜, 卢荣. 螯合絮凝法处理含锌污水[J]. 西安石油学院学报(自然科学版), 2002; 17(3): 39-40
- [15] 白滢, 常青. 高分子重金属絮凝剂PEX处理电镀废水研究[J]. 中国给水排水, 2006; 22(19): 53-55
- [16] 郑怀礼, 高朝勇, 阳春等. 有机高分子重金属捕集絮凝剂CU3#对Cu(II)和Pb(II)的去除研究[J]. 环境工程学报, 2008; 2(3): 304-308
- [17] 邵颖, 叶玉汉. 聚合铝-壳聚糖复合絮凝剂的絮凝性能及其在重金属废水中的应用[J]. 宁波大学学报(理工版), 2002; 15(1): 83-85
- [18] 胡献舟, 张盼月, 曾光明等. 助凝助沉剂在含镍废水化学处理中的应用[J]. 工业水处理, 2007; 27(4): 48-51
- [19] 罗亚红, 何成达, 唐李庆等. 加碱混凝沉淀法去除蓝皮制革废水中Cr³⁺及COD的研究[J]. 环境科学与管理, 2006; 31(9): 109-112
- [20] 李晖, 谭光群, 李瑞. 蛭石对汞的吸附性能研究[J]. 重庆环境科学, 2001; 23(2): 65-67
- [21] 严刚. 石灰混凝法处理重金属废水的实验研究[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2006; 24(2): 13-16
- [22] 董君英, 李丽峰, 黄灵芝. 絮凝剂PFS和铁粉联合投加对含铅废水的吸附研究[J]. 安徽农业科学, 2007; 35(33): 10804-10805
- [23] 刘存海, 朱玉凤. 5种絮凝剂复配及在电镀含铬废水中的应用[J]. 化工时刊, 2009; 23(8): 27-29
- [24] G.M.Ayoub, L.Semerjian, A.Acra, etc. HEAVY METAL REMOVAL BY COAGULATION WITH SEAWATER LIQUID BITTERN [J]. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING, 2001, 127(3): 196-207
- [25] 李爱阳, 唐有根. 接枝共聚木质素絮凝处理电镀废水中的重金属离子[J]. 环境工程学报, 2008; 2(5): 611-614
- [26] 吕福荣, 裴婕, 刘艳. 硼泥处理电镀废水中铬(VI)的研究[J]. 大连大学学报, 2000; 21(6): 43-47
- [27] 朱启红, 黄薇. 粉煤灰基混凝剂吸附处理垃圾渗滤液中铬离子的研究[J]. 洁净煤技术, 2007; 13(4): 58-60
- [28] 李国清, 陈金勤. 改性木屑处理含铬重金属废水的研究[J]. 宁德师专学报(自然科学版), 2007; 19(1): 9-12
- [29] 金若非, 王竞, 周集体等. 脱水污泥制备的絮凝剂稳定性及对Cr(VI)的去除[J]. 中国环境科学, 2008; 28(10): 888-891
- [30] 祝社民, 袁俊红, 陈英文等. 淀粉黄原酸酯的合成改进及其应用研究[J]. 离子交换与吸附, 2005; 21(6): 499-506
- [31] 刘存海, 王廷平, 廖全义. 镀铬废水中铬的回收及其应用[J]. 电镀与粉饰, 2007; 29(5): 9-11, 16

漳州芩城元光塑料助剂厂 产品质量标准

外 观	浅黄色油状液体
色泽 (铂钴比色)	≤100 号
环氧值	≥6.28
酸值 (mg. KOH/g)	≤0.6
热稳定性 (177℃, 3h)	≥5.2 (环氧值)

单 位: 福建省漳州市芩城区元光塑料助剂厂 电 话: 0596-2910190 传 真: 0596-2910325
漳州销售热线: 0596-2910325 13859289298 地 址: 福建省漳州市华东工业品批发市场 14 幢 6 号