

重金属污泥 处理技术与^①管理

ZHONGJINSHU WUNI CHULI
JISHU YU GUANLI

程洁红 编著



化学工业出版社

重金属污泥 处理技术与^①管理

ZHONGJINSHU WUNI CHULI
JISHU YU GUANLI



化学工业出版社

· 北京 ·

目前我国有关重金属污泥的处理正在引起更广泛的关注,如电镀、电子、五金、化工、冶炼等众多企业产生的重金属污泥数量正在迅速增加。本书从介绍重金属污泥的来源、性质、危害开始,全面介绍了重金属污泥资源化利用与无害化处置的最新技术,其中包括了作者最新科研成果。全书重点叙述了重金属污泥无害化处理处置技术、重金属污泥金属资源化技术、重金属污泥的分析、重金属污泥的收集、运输和贮存,以及重金属污泥的管理现状及展望等。本书不仅介绍重金属污泥资源化利用与处置的新技术、新方法、新研究,还有理论基础介绍,也有大量具体工程应用实例介绍。

本书内容全面、新颖、翔实,反映了近年来重金属污泥处理研究的最新成果;实用性强,对污泥的处理和利用实践具有很强的指导作用。可供环境工程技术人员、研究人员参考,也可供大专院校相关专业的师生作为教学参考书或教材使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

重金属污泥处理技术与管理/程洁红编著. —北京:
化学工业出版社, 2015. 6
ISBN 978-7-122-23920-4

I. ①重… II. ①程… III. ①重金属污染-污泥处理
IV. ①X5②X705

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 097097 号

责任编辑: 朱 彤
责任校对: 吴 静

文字编辑: 王 琪
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
710mm×1000mm 1/16 印张 11 $\frac{3}{4}$ 字数 258 千字 2016 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前言

在固体废物中，危险废物是最难处理的一类。重金属污泥是含重金属废水经化学处理后的沉淀物，含有多种重金属如铜、镍、锌、铬、汞、镉、铅等，成分复杂，属于危险废物。目前我国有关重金属污泥的处理仍然处于初级阶段，处理技术水平不高，应用技术缺乏，多数处于研究阶段。但随着经济的发展，大量产生重金属污泥的行业如电镀、电子、五金、化工、冶炼等众多企业和生产部门势必产生更多的重金属废水，重金属污泥的数量正在迅速增加。

不同于其他污染物，重金属对环境的污染具有低浓度致毒性、累积性和长期性、不可降解性、不可逆转性、毒性可变性等特点，对环境危害大，导致污染环境的治理难度很大。但是还要看到，重金属污泥除了具有污染特性外，还具有可被广泛资源化利用的特点。因此，对重金属的治理原则，必须优先考虑资源化利用，然后才考虑减量化和无害化。对重金属进行污泥资源化利用与无害化处置，是构建资源节约型和环境友好型社会的必要措施，符合资源环境的可持续发展要求。

目前国内逐渐加大危险废物的管理和处置力度，迫切需要能够真正掌握安全处置或资源化回用的实用技术人才，如笔者所在单位被批准招收工业固体废弃物处理处置方向等专业学位硕士，其目的就是为企业培养本领域高层次应用技术人才。

本书从介绍重金属污泥的来源、性质、危害开始，重点介绍了重金属污泥资源化利用与无害化处置的最新技术，其中包括了作者及其课题组最新科研成果，并且描述了重金属污泥的处理处置应用实例、重金属污泥的分析、重金属污泥收集、运输和贮存，以及重金属污泥的管理现状及展望等内容。本书不仅介绍重金属污泥资源化利用与处置的新技术、新方法、新研究，还有理论基础介绍，也有具体工程应用实例介绍。本书主要适合从事重金属污泥处理处置的工程技术人员、有关管理人员等阅读参考，也可作为高等院校相关专业本科生、研究生教学参考书或教材。

参加本书编写的人员有程洁红、戴雅、孔峰、高洋、刘阳。其中第1章、第2章由程洁红、刘阳编写；第3章、第4章由程洁红、戴雅编写；第5章由程洁红、孔峰编写；第6章、第7章由程洁红、高洋编写。此外，上海交通大学朱南文教授、常州市排水管理处曹洪涛、美国明尼苏达大学吴筱副研究员、江苏理工学院周全法教授也对本稿进行了审核，并且提出了宝贵建议。全书由程洁红负责审稿、统稿，戴雅负责校对。

由于时间有限，书中难免存在不足之处，敬请读者提出宝贵建议和修改意见。

编著者

2015年8月

目 录

第1章 概述

1

1.1 重金属污泥的来源	1
1.1.1 重金属废水的来源	1
1.1.2 重金属污泥的来源	2
1.2 重金属污泥的分类与性质	3
1.2.1 重金属污泥的分类	3
1.2.2 重金属污泥的性质	4
1.3 重金属污泥的危害	4
1.3.1 重金属污染现状	4
1.3.2 重金属危害特点	6
1.3.3 重金属污泥中各类重金属的危害	6
1.4 重金属污泥的处理及措施	8
1.4.1 国外概况	8
1.4.2 国内概况	8
1.5 重金属污泥处理技术	9
1.5.1 无害化处理处置技术	10
1.5.2 资源化利用技术	11

第2章 重金属污泥无害化处理处置技术

13

2.1 固化/稳定化技术	13
2.1.1 水泥固化	14
2.1.2 药剂固化	18
2.1.3 其他固化技术	20
2.2 固化法制作建筑材料技术	21
2.2.1 电镀污泥制砖	22
2.2.2 电镀污泥制陶粒	27
2.3 固化法制作其他材料	32
2.3.1 制作生态水泥	32

2.3.2	制作改性塑料	33
2.3.3	制作熔融材料和熔融微晶玻璃	34
2.4	卫生填埋技术	35
2.4.1	科学选址	35
2.4.2	应用实例	36

第3章 重金属污泥金属资源化技术

37

3.1	火法回收技术	38
3.1.1	高温熔融法	38
3.1.2	焙烧法	39
3.1.3	焚烧法	41
3.2	湿法回收技术	46
3.2.1	化学浸出	46
3.2.2	微生物浸出	49
3.2.3	化学沉淀法	54
3.2.4	溶剂萃取法	55
3.2.5	电解法/电积法	59
3.2.6	还原法	61
3.3	湿法与火法结合技术	64
3.3.1	酸溶与煅烧结合工艺	65
3.3.2	焚烧-湿法工艺	65
3.4	铁氧化体处理技术	67
3.4.1	水热合成技术原理	67
3.4.2	水热合成铁氧体工艺影响因素	68
3.4.3	合成铁氧体材料的研究现状	69
3.5	材料化技术	69
3.5.1	鞣剂	69
3.5.2	抛光膏	70
3.5.3	制作涂料原料	71
3.6	资源化利用新技术研究现状	72
3.6.1	异养菌的微生物淋滤技术	72
3.6.2	堆肥化处理技术	72
3.6.3	焚烧技术	73

第4章 几种典型污泥的回收技术及效益分析

75

4.1	几种典型污泥的回收技术	75
4.1.1	含铜和镍的电镀污泥的回收技术	75

4.1.2	含铜污泥回收技术	83
4.1.3	含铬电镀污泥的回收技术	90
4.1.4	含镍电镀污泥的回收技术	93
4.1.5	混合污泥的综合利用	94
4.1.6	还原焙烧回收金属	98
4.1.7	无害化处置混合重金属污泥技术	100
4.2	电镀污泥处理和利用的效益分析	103
4.2.1	成本分析	103
4.2.2	收益分析	103

第5章 重金属污泥的分析

105

5.1	重金属污泥的毒性鉴别	105
5.1.1	重金属毒性鉴别标准	105
5.1.2	固体废物浸出毒性方法	106
5.2	重金属污泥样品的预处理	109
5.2.1	分析方法的选择	109
5.2.2	金属分析的前处理	109
5.2.3	金属分析的制样	109
5.3	重金属污泥中常见金属分析方法	111
5.3.1	铜的测定	111
5.3.2	镍的分析	115
5.3.3	铬的测定	117
5.3.4	锌的分析	121
5.3.5	镉的测定	124
5.3.6	铅的测定	126
5.3.7	锡的测定	129
5.3.8	铁的测定	134
5.3.9	钙的测定	135
5.3.10	常见金属的原子吸收分光光度法	136

第6章 重金属污泥的收集、运输和贮存

141

6.1	重金属污泥的收集	141
6.1.1	重金属污泥的收集原则	142
6.1.2	收集管理方法及管理要求	143
6.2	重金属污泥的运输	145
6.2.1	重金属污泥运输的包装要求	146
6.2.2	重金属污泥运输的管理	147

6.3	重金属污泥的贮存	153
6.3.1	重金属污泥贮存一般要求	153
6.3.2	容器要求	154
6.3.3	重金属污泥贮存设施	154
6.4	运营要求	155
6.4.1	运行与管理要求	155
6.4.2	设施的关闭要求	156

第7章 重金属污泥的管理现状及展望

157

7.1	引言	157
7.1.1	现状	157
7.1.2	问题	159
7.1.3	管理的必要性	160
7.2	管理的理论依据	161
7.2.1	循环经济理论	161
7.2.2	循环经济的实践	162
7.3	管理的原则	163
7.3.1	全过程管理原则	163
7.3.2	减量化、资源化、无害化原则	164
7.3.3	国家与社会管理相结合原则	166
7.4	相关政策标准、制度	167
7.4.1	重金属污泥危险废物相关法规、政策与标准	167
7.4.2	重金属污泥危险废物制度	168
7.5	重金属污泥危险废物管理信息系统	171
7.5.1	区域重金属污泥危险废物信息系统的建立及功能设置	172
7.5.2	区域重金属污泥危险废物信息的采集与统计	172
7.6	我国重金属废弃物的管理对策	173

参考文献

177

第 1 章

概述

1.1 重金属污泥的来源

1.1.1 重金属废水的来源

重金属污泥的来源与重金属废水密不可分。矿山、冶炼、电解、电镀、电子、五金、化工等企业在生产过程中会产生重金属废水。废水中重金属的种类、含量及存在形态随不同生产企业而异。有的重金属废水含有汞、铅、镉、铬等生物毒性显著的重金属，有的是具有一定毒性的重金属，如锌、铜、钴、镍、锡、钒等。

与其他行业相比，电镀是通用性强、应用面广的工业行业之一，是国民经济中规模较小却必不可少的基础工艺性行业，分布在多个行业部门，其中，机械工业占 30%，轻工业占 20%。从电镀品种上讲，我国电镀加工中涉及最广的是电镀锌、铜、镍和铬，其中，镀锌占 45%~50%，镀铜、镍、铬占 30%，氧化铝和阳极化膜占 15%，电子产品镀铅、锡、铁等及金、银等贵金属约 5%。

电镀是金属（或非金属）的表面处理工艺，是通过化学或电化学作用在金属（或非金属）制件表面形成另一种金属膜层，而改变制件表面属性的一种加工工艺。电镀生产主要分为前处理、电镀和后处理三个工序（见图 1-1）。

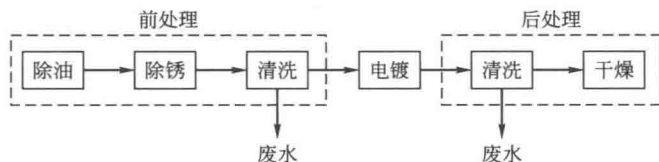


图 1-1 电镀废水的形成

在整个电镀生产过程中前处理用水清洗镀件是为了去油除锈，从而产生大量酸碱废水，电镀的后处理清洗废水中含有金属元素，如铜、铬、镍、锌、镉和有机金属光

亮剂等。表 1-1 列举了电镀废水中含有的重金属种类及含量。

表 1-1 电镀废水中含有的重金属种类及含量

类型	废水中污染物的产生量
镀黄铜	废水:每镀 10 ³ m ² 工件产生废水中含铜 23kg、锌 15kg
镀铬	废水:每镀 10 ³ m ² 工件产生废水中含六价铬 37kg
镀镉	废水:每镀 10 ³ m ² 工件产生废水中含镉 4kg
镀铅	废水:每镀 10 ³ m ² 工件产生废水中含铅 21kg、油 1kg
镀锌钢板	废水:废水量为 5t/t 工件,废水中含锌 0.5kg/t、氰化物 0.02kg/t
镀锌钢管	废水:废水量为 2.7t/t 工件,废水中含锌 0.34kg/t

1.1.2 重金属污泥的来源

重金属废水中含有大量重金属,对环境的危害大,必须处理后达标排放。目前多采用化学沉淀的方法对重金属废水进行处理,据报道,我国约有 41% 的电镀厂采用化学法处理电镀废水,在日本,用化学法处理电镀废水的占 85% 左右。化学法处理电镀废水具有投资少、技术成熟、适应性强、自动化程度高等优点,而且随着 pH 自动控制仪的使用,化学法处理电镀废水将有继续增加的趋势。化学法有中和沉淀法、硫化物沉淀法、铁氧体共沉淀法等。重金属废水普遍采用酸碱中和法、絮凝沉淀法进行处理,使废水中呈溶解状态的重金属转变为不溶于水的重金属化合物,通过过滤和分离使沉淀物从水溶液中去除,从而达到去除废水中的重金属的目的。

化学法处理的最大缺点是产生大量的化学污泥,称为重金属污泥,即废水中的重金属转移到污泥中。尽管污泥的总量比废水少很多,但污泥中含有铜、锌、铬、镍、铁等重金属,而且重金属废水在化学沉淀处理过程中会加入 NaClO、Na₂S、FeSO₄、NaOH、Ca(OH)₂ 等各种化学药剂,因此重金属污泥中不仅含有各类重金属,还含有其他化学盐、表面活性剂、有机物等,成分十分复杂。

较为典型的重金属污泥有电镀污泥、不锈钢酸洗污泥、印制线路板行业的含铜污泥、制革污泥等,其中电镀污泥占据比例较大。

由于各电镀厂家的生产工艺及处理工艺不同,电镀污泥的化学组分相当复杂,主要含有铬、铁、镍、铜、锌等重金属化合物(见表 1-2)及可溶性盐类。根据实地调查,一般新处理产生的电镀污泥含水率很高,达 75%~80%,铬、铁、镍、铜及锌的化合物含量一般为 1.5%~3% (以氧化物计),石膏(硫酸钙)含量为 8%~10%,其他水溶性盐类及杂质含量在 5% 左右。由于电镀污泥在重金属污泥中所占的比例较大,本书中的重金属污泥多指电镀污泥。

不锈钢酸洗污泥来自不锈钢酸洗工艺,是为了使钢材表面整洁,在钢材加工以前用硫酸或盐酸、硝酸、氢氟酸,或用上述几种酸的混合液,一边加温一边对钢材进行酸洗初修的过程。酸洗废水主要来自冲洗钢材的表面余酸产生的清洗废水,以及酸洗液配制、酸再生排出及酸洗线地坪冲洗产生的酸性废水等,产生的不锈钢酸洗污泥多含有铬、镍、铁、钙等金属的氧化物及二氧化硅等物质。其中,最有害成分为六价 Cr

表 1-2 电镀污泥中主要金属成分（干基）

金属成分	含量/%	含量平均值/%
Cu	3.7~8.4	6.0
Zn	3.2~10.8	7.0
Cr	3.6~5.0	4.3
Ni	1.2~25.0	13.1
Fe	10.1~22.0	16.0

以及总 Cr、Ni 等金属。

含铜污泥来自于印制线路板制造企业。常见印制线路板生产工艺流程如下：覆铜箔板→切板→钻孔→电镀沉铜→干菲林（或塞孔）→图形电镀→蚀刻→湿绿油→丝印白字→喷锡→镀金→ENTEK→外形加工→终检→包装。

在蚀刻、酸洗、刷磨及水洗等工序中会产生含铜废水。含铜废水经化学混凝沉淀法后生成含铜污泥。由于在处理过程中加入混凝剂、pH 调节剂及高分子助凝剂，并且为便于产生沉淀再另外投加硫酸亚铁、烧碱及石灰，因此生成的含铜污泥量大，含有除 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀外的其他沉淀物如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、添加剂以及 Ca、Al 等金属。通常含水率为 65%~80%，pH 值则介于 6.8~9.8 之间，重金属铜含量介于 1%~5% 之间。

1.2 重金属污泥的分类与性质

1.2.1 重金属污泥的分类

按照对重金属废水的不同，可将重金属污泥分为混合污泥和分质污泥两大类，前者是将不同种类的重金属废水混合在一起进行处理而形成的混合污泥，后者是将不同种类的重金属废水分别处理而形成的分质污泥，如将含铬、含铜、含镍、含锌等重金属废水分别处理后，产生含铬污泥、含铜污泥、含镍污泥、含锌污泥。按照不同行业产生的废水而导致的重金属污泥，可根据不同行业的名称来命名，如来自电镀企业的电镀污泥，不锈钢生产企业的 stainless 酸洗污泥，印制线路板企业的 PCB 污泥，其中铜含量较大，有的称为“含铜污泥”等。

在电镀污泥中，根据电镀废水处理的条件不同，电镀污泥主要分为铬系污泥和非铬系污泥两种，前者除含铬外尚含铁、锌、镍、铜等金属的氢氧化物，而后者不含铬，主要成分则为铁、锌、镍、铜等金属的氢氧化物。由于各企业所镀金属种类不同，镀液配方不同，以及镀件清洗方法的差异，造成排出废水中污染物的种类、数量、浓度也各不相同，因此大多数企业的废水都是混合废水，基本上都是采用末端处理的传统方法，经过处理后得到的多是混合污泥。不锈钢酸洗污泥来自对不锈钢成材之前进行抛光、酸洗后的酸性废水经化学沉淀法处理后的沉淀物，属于混合污泥。来自印制线路板企业的含铜污泥为分质污泥，其中主要含有铜金属。

目前针对重金属污泥的治理和资源化利用也是多以混合污泥为主要对象。因混合

污泥处理难度较单质污泥大，所以处理工艺有所不同。

1.2.2 重金属污泥的性质

重金属污泥具有重金属含量高、种类多、成分复杂和污染危害大等特点。重金属污泥具有污染性和资源性双重特性，污染性是指重金属污泥中的多种金属成分对土壤、水体、大气、食品等造成不同程度的污染，严重威胁着人体健康。其中，电镀行业产生的含重金属废渣及废水处理后的电镀污泥已列入我国《国家危险废物名录》（2008年8月实施）所列出的49类危险废物中，是一种典型的危险废物。

电镀污泥中的重金属通常以氧化物的形式存在，电镀污泥属于偏碱性物质，pH值为6.70~9.77，其水分、灰分含量均很高，水分一般为75%~90%，灰分均在76%以上。电镀污泥的组成十分复杂且分布极不均匀，属于结晶度比较低的复杂混合体系，具有重金属组分热稳定性高且易迁移等特点。重金属总量分析表明，来源不同的电镀污泥重金属总量分布趋势基本是一致的，各试样除Cd、Pb的含量较低外，Cr、Cu、Zn及Ni的含量均很高，远远超过国家标准的相关值。而且，电镀污泥中重金属的含量并不受污泥粒度分布的影响，其多少主要取决于原始污泥中含量的高低。

我国电镀污泥中的铜、镍、铬等重金属的质量分数较高。以深圳为例，早在2005年，深圳市所产生的危险废物中，重金属污泥的产生量就排在第二位，每年为5.2万吨，其中含铜、镍的污泥约占一半以上，约2.5万吨（湿污泥，60%~80%水分），折算为干污泥（10%含水量）约8000t。

1.3 重金属污泥的危害

1.3.1 重金属污染现状

重金属污泥含有大量的汞、铅、镉、铬、锌等有毒重金属，它具有易累积、不稳定、易流失等特点，属于危险废物，已列入我国《国家危险废物名录》（2008年8月实施）。

目前，重金属的污染状况令人担忧。重金属污泥是含重金属废水的“终态物”，虽然其量比废水要少得多，但由于废水中的汞、铅、镉、铬、铜、镍、锌、铁等重金属都转移到污泥中，重金属污泥对环境的危害要比含重金属废水严重。特别是含铬化合物属于国家一级危险废物，加上各企业仅简单处理，没有专业技术和专用设备，导致处理不彻底，流失性大。

目前，由于我国电镀行业存在厂点多、规模小、装备水平低及污染治理水平低等诸多问题，各种重金属污染扩散和流失可能性很大，单独处理和综合利用成本很高，大部分重金属污泥仍只是进行简单的土地填埋，有的甚至随意堆放。但其直接后果是污泥中的这些有害重金属在雨水淋溶作用下，将沿着污泥—土壤—农作物—人体的路径迁移，并且可能引起地表水、土壤、地下水的次生污染，危及生物链和人体健康，造成严重的环境破坏，同时也浪费了金属资源。我国电镀废弃物即电镀污泥堆放场附

近的地下水污染最为突出，全国有 35 个城市的地下水重金属超标，超标率为 3%～80%，上千口井因重金属超过饮用水卫生标准而报废。由于重金属污泥的处理与管理不善，发生过许多起重大的公害事件。以 2009 年一年为例，环保部接报的 12 起重金属、类金属污染事件，致使 4035 人血铅超标，182 人镉超标，引发 32 起群体事件。2009～2010 年全国发生的重金属污染事件见表 1-3。

表 1-3 2009～2010 年全国发生的重金属污染事件

时间	事件
2009 年 4 月	湘江重金属污染威胁 4000 万人饮用水安全
2009 年 7 月	山东省南涑河出现突发性砷化物超标现象
2009 年 8 月	湖南武冈市企业污染造成千余儿童血铅超标
2009 年 8 月	陕西凤翔县东岭冶炼公司致 800 多名儿童血铅含量超标
2009 年 8 月	云南昆明东川区 200 多名儿童血铅超标
2009 年 9 月	福建龙岩上杭县 100 多名少儿血铅含量超标
2009 年 10 月	河南济源千名儿童血铅超标,32 家污染企业停产
2009 年 12 月	广东清远工业区多名儿童血铅超标
2010 年 3 月	四川隆昌县渝箭镇部分村民血铅检测结果异常
2010 年 3 月	湖南郴州超 300 人血铅中毒

重金属污泥对地表水的污染覆盖面广，对企业生产、人类生活造成的影响巨大，限制了经济社会的可持续发展。目前我国水体重金属污染问题十分突出，江河湖库底质的污染率高达 80.1%。2003 年黄河、淮河、松花江、辽河等十大流域的流域片重金属超标断面的污染程度均为超 V 类。2004 年太湖底泥中总铜、总铅、总镉含量均处于轻度污染水平。黄浦江干流表层沉积物中 Cd 超背景值 2 倍，Pb 超 1 倍，汞含量明显增加；苏州河中 Pb 全部超标，Cd 为 75%超标，Hg 为 62.5%超标。城市河流有 35.11%的河段出现总汞超过地表水Ⅲ类水体标准，18.46%的河段总镉超过Ⅲ类水体标准，25%的河段有总铅的超标样本出现。由长江、珠江、黄河等河流携带入海的重金属污染物总量约为 3.4 万吨，对海洋水体的污染危害巨大。全国近岸海域海水采集样品中铅的超标率达 62.9%，最大值超一类海水标准 49.0 倍；铜的超标率为 25.9%，汞和镉的含量也有超标现象。大连湾 60%测站沉积物的镉含量超标，锦州湾部分测站排污口邻近海域沉积物锌、镉、铅的含量超过第三类海洋沉积物质量标准。

国外同样存在水体重金属污染问题。如波兰由采矿和冶炼废物导致约 50%的地表水达不到水质三级标准。据《洛杉矶时报》报道，有毒的化学物质正不断地逼近科罗拉多河，它使得 1800 万加利福尼亚居民的供水受到威胁，据查证，至少有 1.08 亿加仑（约 410 万立方米）被六价铬污染的溪流正在威胁着科罗拉多河，这也引起控制科罗拉多河输水道的城市水管区专家们的关注。

大部分的含重金属的工业固体废弃物在未经处理的情况下排放，对环境带来的后果是十分严重的。据统计，我国每年从以含铜、镍、锌等多组分混合污泥为主的电镀

污泥中流失的各类重金属达几千吨以上。早在 1983 年联合国环境规划署就已将危险废物的污染控制问题列为全球重大环保问题，并且视其为当今全世界环境保护工作的三项主要任务之一。因此如何安全处理处置重金属污泥已经成为我国当前亟待解决的一项重大环境问题。

1.3.2 重金属危害特点

(1) 低浓度致毒特性 水和大气中含有低浓度，甚至微量的重金属，即可产生毒性效应，毒性最大的是汞，其次是镉、铅、铬等，这些重金属只要很微小的量即可产生明显的毒性效应，一般重金属产生毒性的范围是 $1\sim 10\text{mg/L}$ ，毒性较强的 Hg 和 Cd 等产生毒性的浓度范围是 $0.01\sim 0.1\text{mg/L}$ 。大剂量重金属离子进入机体可引起急性中毒，使人常出现呕吐、腹痛、腹泻等消化道症状，并且造成肝、肾及中枢神经系统的损害。但日常进入人体的重金属元素由于浓度低，故多产生慢性中毒。

(2) 具有累积作用和长期性 多数重金属元素累积在生物体内，其生物半衰期都较长。生物从环境中摄取重金属可以通过食物链的生物放大作用，在较高级的生物体内成千万倍地聚集起来，最后通过食物链在人体的某些器官中累积起来，造成慢性中毒，导致部分器官受损，然后波及全身。此外，重金属的危害的累积作用还在于其长期性，重金属在环境中累积的初期，如重金属随雨水渗入地表水中，会在藻类和底泥中累积，被鱼和贝壳体表吸附，产生食物链浓缩。重金属的污染不易为人们察觉，而一旦毒害作用比较明显地表现出来，就难以消除。重金属的危害具有长期性，即其对动植物或人体的累积性危害往往需要较长的时间才能显现出来。

(3) 具有不可降解性和不可逆性 重金属以各种化学状态或化学形态存在，在进入环境或生态系统后就会存留、累积和迁移，不会被生物降解成无毒无害物质。此外，重金属污染基本上是一个不可逆转的过程，主要表现在两个方面：一是重金属进入土壤环境后，很难通过自然循环从土壤环境中消失或稀释；二是对生物体的危害和对生态系统结构与功能的影响不易恢复。

(4) 毒性可变性 重金属在不同的环境条件下，可以不同的价态存在，并且相互转化。不同价态的重金属，毒性也不相同。某些重金属可在微生物或外界环境条件的作用下变成毒性更强的化合物，对人和生物造成极严重的威胁。如汞在甲基钴胺素存在下能转化为毒性更大的甲基汞，甲基汞通过食物链进一步累积，进入人体后又很难代谢出去，聚集在肝、肾和脑中，损害人的神经系统，因此对人类健康的危害巨大。

1.3.3 重金属污泥中各类重金属的危害

重金属污泥中对人体毒害最大的有汞、镉、铬、铅、锌等。这些重金属通常具有急性或慢性毒性，它们以各种方式毒害人体和其他生物体，直接或间接引发某种疾病。有的是“三致”物质，即致癌、致畸、致突变，对环境有持久危险性。几乎每种重金属元素都有不同的毒性反应与表现。

1.3.3.1 重金属元素毒性的致毒机理

当重金属及其化合物进入人体后，不再以离子的形式存在，而是与人体内的有机成分配合成金属配合物和金属螯合物，从而对人体产生毒害。人体内可与重金属离子

发生反应的物质很多,如蛋白质(氨基酸)、核酸、儿茶酚胺、维生素、激素等微量活性物质和含氧脂肪酸、磷酸、糖等。这些物质与重金属离子作用生成金属配合物和金属螯合物后,使它们丧失或改变原来的生理生化功能而引起代谢紊乱。重金属物质还可以通过与酶的非活性部位结合而改变活性部位的构造,或与起辅酶基作用的金属发生置换反应,致使酶的活性减弱甚至丧失,从而表现出毒性。酶蛋白有许多功能基团(如巯基、氨基、羟基、羧基等)形成酶的活性中心。这些基团大多位于活性中心以内,也有的位于活性中心以外,但都是酶分子中与活性有关的必需基团。这些必需基团与有毒重金属元素结合或受到破坏后,酶的活性即被抑制。许多重金属元素(如砷、汞、镉)因易与硫结合而与体内酶系统的巯基具有很强的亲和力。但是不同的有毒重金属元素可抑制不同的巯基酶,或虽然作用于同一种酶但可产生不同程度的毒害作用。

1.3.3.2 各类重金属的危害

(1) 汞的危害 汞主要危害人的神经系统,使脑部受损,造成汞中毒脑症引起的四肢麻木、运动失调、视野变窄、听力困难等症状,重者心力衰竭而死亡。中毒较重者可以出现口腔病变、恶心、呕吐、腹痛、腹泻等症状,也可对皮肤黏膜及泌尿、生殖等系统造成损害。在微生物作用下,甲基化后毒性更大。

(2) 镉的危害 镉的化合物毒性很大,蓄积性也很强,是严重的污染性元素。镉可在人体中累积引起急、慢性中毒,急性中毒可使人呕血、腹痛,最后导致死亡。镉中毒通常表现为肺障碍和肾功能不良,破坏骨骼,致使骨痛、骨质软化、瘫痪。长期过量吸收镉主要损害肾小管而干扰肾脏近端肾小管对蛋白质的吸收。长期吸入镉可损害肾和肺,引起肺气肿、肺纤维化。镉还是致癌物,可引起肺癌、前列腺癌及肾癌。

(3) 铬的危害 对人体造成危害的主要是六价铬化合物,铬属于国家一级危险废物,为吞入性毒物/吸入性毒物,对皮肤、黏膜、消化道有刺激性和腐蚀性,易被人体吸收。它可通过消化道、呼吸道、皮肤及黏膜侵入人体,致使皮肤充血、糜烂、溃疡、鼻穿孔,使人患皮肤癌,也可在肝、肾、肺积聚。通过呼吸,空气中含有的不同浓度铬酸酐可导致不同程度的沙哑、鼻黏膜萎缩,严重时还可导致鼻中隔穿孔和支气管扩张等。经消化道侵入时,可引起呕吐、腹疼。经皮肤侵入时,会产生皮炎和湿疹。

(4) 铅的危害 铅主要对神经系统、造血系统和肾脏造成危害,可引起贫血、脑缺氧、脑水肿,出现运动和感觉异常等症状。铅和铅的化合物都是有毒的,人体长期与低剂量的铅接触,例如,随饮水、食物等进入消化道的铅,经汽车尾气排入大气中,随空气进入呼吸道的有机铅等,虽然无明显的临床症状和体征出现,但仍可损伤机体的神经系统和免疫系统以及红细胞、骨骼、肾脏等器官的功能,引发末梢神经炎,出现运动和感觉障碍。

此外,进入人体的低剂量的铅,还可损害骨髓造血系统,引起贫血。当进入人体的铅过量时,就会引起人铅中毒。铅中毒可严重危害大脑,使神经介质及神经传导有关的酶性变化,引起神经和行为异常,如铅性脑病和周围神经病。铅中毒还可能引起肠胃绞痛、失眠、麻痹、恶心、疲倦、血细胞减少等。

(5) 锌的危害 锌是人体及许多动物的必需元素之一。但是摄入过量的锌则会有

不利的影响。据有关文献报道,饮用水中锌浓度达 $10\sim 20\text{mg/L}$ 时,有致癌作用。若吸入大量的氧化锌烟尘后,可引起锌中毒,产生金属烟雾热。这是一种类似疟疾的、可以自行缓解的发热。具体表现是起坐时全身无力、头疼、咽喉发干、口内有金属味和胸部有压迫感,有时还伴有恶心、呕吐、腹痛、肌肉酸痛、咳嗽、气短等症状。此外,吸入氧化锌烟尘后,还会引起严重的呼吸道刺激症状,继以严重的支气管炎、呼吸困难、缺氧和面皮青紫,可并发成肺炎。

1.4 重金属污泥的处理及措施

1.4.1 国外概况

电镀污泥的成分和性质十分复杂,其有效处理一直是研究的重点和难点。国外对电镀污泥的处理非常重视,其处理的专业化程度很高,如美国、日本、欧洲一些国家都设有专门的污泥处理厂,负责本地区的电镀污泥处理。这些工厂对分质污泥进行彻底的干化、粉碎、包装,然后分送到有关冶炼厂,或者对混合污泥进行固化处理。大部分的污泥处理厂都是自动化操作,生产效率较高。在国外,对有价值的单质污泥一般是送交冶炼金属,如铬污泥、镍污泥用于炼不锈钢,铜污泥用于炼铜。而对于混合污泥采用固化处理经浸渍检验合格后安全填埋。

美国提出了危险废弃物处理的三阶段模式。第一层称为“源头处理”,目的是为了从源头减少危险废弃物的产生;第二层是实现危险废弃物的无害化处置,目的是通过各种技术手段,对其脱毒,或将其转变成低毒性废物,使危险废弃物对人类生存环境造成的威胁降至最低;第三层是危险废弃物的最终处置,目的是处置经过第二层处理后所剩下的废弃物。重金属污泥尤其是电镀污泥,作为危险废弃物中的一种,同样遵循上述三阶段模式。首先是重金属污泥的减量化,即是在找出重金属污泥产生的源头之后,采取有效的措施来避免或者减少重金属污泥的产生,也就是在设计工业生产流程的时候,将重金属污泥的产生与原材料、能源以及水的实用性结合考虑。尽可能采取无污染生产技术,否则就采取能产生最少的重金属污泥的技术,这样也能对重金属污泥的最终处理有利。重金属污泥的减量化对减少废弃物的产生有着积极的意义,对于降低后来的重金属污泥处理成本也有着重要的作用。在过去的十年中,世界各国的领先企业重点考虑了生产中的重金属污泥减量化,它是重金属污泥处理过程中效果最可观的阶段。德国在废弃物管理方面处于世界先进行列,是积极推行固体废物减量化及资源化的国家之一。美国也在工业领域投入了大量的财力改进它们的生产技术,减少投资和运营成本。资源化,即重金属污泥的循环利用,是对重金属污泥最好的处理处置方式。无害化是通过固化等技术将有害的重金属物质固定在材料中,不再浸出对环境发生危害,是一种目前广泛使用的解决环境污染问题的处理处置方法。

1.4.2 国内概况

我国电镀污泥的综合利用技术还不成熟,仅对单一成分的污泥做简单处理,大部

分量大而广的电镀污泥仅采取烧砖等简单的解毒和消纳型处理,或者简单的土地填埋,未能从根本上解决二次污染问题。另外,也有综合利用的尝试,即根据电镀污泥的成分不同分别制作颜料、抛光剂、磁性材料或烧砖等。通过投加常见的固化剂如水泥、沥青等,与污泥加以混合进行固化,使污泥内的有害物质封闭在固化体内不被浸出,从而达到解除污染的目的。也有科技人员在电镀污泥的热处理稳定化方面进行尝试。电镀污泥的资源化利用是近年来国内的研究重点,可将电镀污泥中的重金属回收,或将其材料化,或合成铁氧体经磁化后制得磁性肥料等。

目前国内通行的固化污染源的做法,存在再次污染环境的危险。因此,必须积极开发能适应可持续发展的电镀污泥处理方法,这其中尤以电镀污泥资源化利用的进展最为迅速。今后有关电镀污泥处理方法和技术的发展主要集中在以下几个方面。

① 电镀污泥的资源化利用,将电镀污泥加工成各类工业原料。通过这一途径真正做到废物利用,极大减少对环境的危害。

② 利用化学方法处理电镀污泥,并且回收利用部分有用重金属。这种方法能以高品质的金属单质或高品位的化工试剂加以回收,经济效益十分可观。所以化学方法处理电镀污泥技术的改进和优化将成为今后研究的热点。

③ 生物技术在环境污染治理方面已展示了强大的优势。利用生物技术去除城市污水污泥中的重金属已取得可喜的研究成果,生物方法将为电镀污泥处理提供新的发展方向。

国内对电镀污泥的处理日趋重视,处理污泥的积极性和责任感日渐增强,许多地方已建成污泥专业化处理厂。不足之处在于,各地区不平衡,这与地区特点及领导的重视程度、组织措施等有关。为了进一步促进电镀重金属污泥的处置和综合利用,采用的措施有以下几个。

① 加强管理,制定电镀重金属污泥的管理制度和处理、利用重金属污泥必要的保护政策,确保电镀重金属污泥的处置和综合利用健康发展。

② 在电镀生产工艺中,推荐尽量采用清洁生产工艺,发展闭路循环以及改进现有操作工艺,从源头上减少废水的产生和电镀污泥的排放。

③ 大力加强和支持对电镀污泥无害化、资源化的研究、开发和应用工作。重点加强对电镀污泥中重金属资源回收、利用新技术的研究和开发,确保电镀污泥无害化的同时减量化和资源化。

④ 逐步建立集中处理重金属污泥的区域性专业工厂,综合利用与处置电镀污泥。

1.5 重金属污泥处理技术

电镀污泥是含多组分重金属共存的复杂物料,针对其特点及其危害性,从污染防治和资源循环利用的角度考虑,主要采用以下两种处理方式:一是经过处理后,使污泥不会引起二次污染而丢弃并贮存,即无害化处理处置;二是对污泥资源化利用。又分为两种:一种是将污泥中的重金属提取出来,进行资源回收;另一种是将电镀污泥作为原料制备其他材料,进行综合利用。