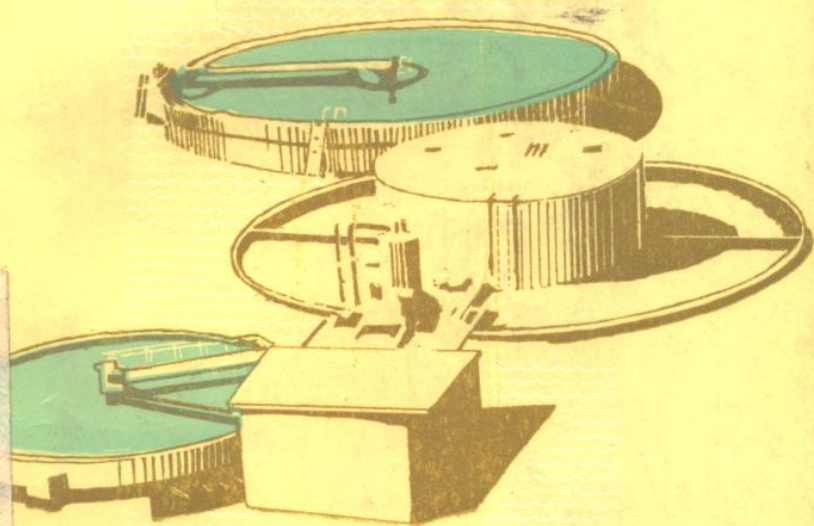


重
金
属
废
水
治
理
技
术

重金属废水治理技术

王绍文 姜凤有 编著



出
版
社

冶金工业出版社

重金属废水治理技术

王绍文 姜凤有 编著

冶金工业出版社

(京)新登字036号

内 容 简 介

本书共分八章, 主要内容包括概述、化学沉淀法、氧化还原法、浮选法、电解法、离子交换与吸附、膜分离法和重金属废水浓缩物的无害化处理等。

本书可供环境保护管理工作者和环境保护科技人员使用与参考。

重 金 属 废 水 治 理 技 术

王绍文 姜凤有 编著

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷33号)

新华书店总店科技发行所经销

中国建筑工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32

印张 4.125 字数 89 千字

1993年11月第一版

1993年11月第一次印刷

印数1~2000册

ISBN 7-5024-1300-6

X·36

定价4.50元

编 者 的 话

重金属，特别是汞、镉、铅、镍等对环境的污染，以及由此造成的严重危害，已引起人们的普遍关切。特别是日本发生的水俣病和骨痛病已成为轰动世界的公害事件。针对重金属的污染，进行无害化处理，确是当务之急。

当前，在世界范围内，人们对重金属污染、排放标准及其治理技术等问题尤为重视，并进行了大量的研究工作，提出了许多新的有效方法。

本书着重总结了当前国内外重金属废水治理技术，在内容上侧重于实用。对重金属污染的危害与处理，特别是一些很有发展前景的回收利用与无害化处理技术作了梗概介绍，以使读者对重金属污染及其治理有一个比较系统和全面的了解。

应当指出，重金属污染无论用何种方法处理，都不能使其中的重金属分解破坏，只能转移其存在的位置和转变其物理化学形态。直到今天，国内外对重金属污染的治理仍不够完善和彻底，远不能杜绝重金属废水对环境的污染。因此，今后还要在这个方面做大量的工作。

本书倘若能对环境保护工作者有所裨益的话，将是编者最大的欣慰。

本书在编写过程中，查阅和引用了不少专家的专著和论文，获益匪浅，还得到了国家环保局、冶金部安全环保局、

冶金部建筑研究总院、冶金环境保护研究所的大力支持，在此一并表示衷心的感谢。

编 者

1993年4月

目 录

第一章 概述	1
第一节 重金属在人类健康中的作用.....	1
第二节 重金属废水来源及其危害.....	5
第三节 重金属在各类用水中的容许浓度.....	11
第四节 重金属废水污染特性及其处理原则.....	16
第二章 化学沉淀法	20
第一节 中和沉淀法.....	20
第二节 硫化物沉淀法.....	31
第三节 钼盐沉淀法.....	39
第四节 铁氧体法.....	41
第三章 氧化法和还原法	52
第一节 氧化法.....	52
第二节 还原法.....	54
第四章 浮上法	61
第一节 沉淀浮上法.....	61
第二节 离子浮上法.....	64
第三节 电解浮上法.....	67
第五章 电解法	70
第一节 电解法处理含铬废水.....	71
第二节 凝聚电解法.....	72
第三节 隔膜电解法.....	73
第四节 ECO-CELL 法	77

第六章 离子交换与吸附	80
第一节 离子交换反应与运行方式	80
第二节 离子交换树脂回收与处理重金属废水	83
第三节 吸附剂和离子交换剂	88
第七章 膜分离法	100
第一节 扩散渗析法	100
第二节 电渗析法	103
第三节 反渗透法	108
第四节 超滤法	118
第八章 重金属废水浓缩物的无害化处理	120
主要参考资料	124

第一章 概 述

重金属废水是对环境污染最严重和对人类危害最大的工业废水。震惊世界的日本水俣病和痛疼病就是分别由含汞废水和含镉废水污染环境所造成的。此外，由于铬、镍、砷等重金属的致癌作用，含有这些重金属的废水、废渣、废气等排放于环境，通过土壤、水、空气，特别是某些重金属及其化合物能在鱼类及其它水生生物体内以及农作物组织内累积富集，通过饮水和食物链的作用，对人类产生更广泛和更严重的危害。

但是，人类在生命过程中需要大量的碳、氮和磷等一类营养物以及需要量较少或极微的“微营养物”。这些“微营养物”包括在人类健康中必不可少的重金属，它在人体生命活动和代谢过程中却具有十分重要的作用。不过，当这些重金属含量较高时，会污染大气、水源、土壤和生物，影响环境质量，危害人类健康。

由于重金属难以降解和破坏，因此，人们对重金属污染源愈益重视，对其废水治理和排放标准日趋严格。迄今为止，无论国内还是国外，对重金属废水的治理仍不够完善和彻底，远未能杜绝重金属废水对环境的污染。我国一些水体的汞污染和一些污水灌溉区的镉污染还相当严重，因此，急需大力加强科研与实践，推进重金属废水的治理技术的发展。

第一节 重金属在人类健康中的作用

所谓重金属，一般是指密度比较大（密度 ≥ 5 ）的金属。

具体是指元素周期表中原子序数在24以上的金属。如表1所示。

表 1 主要重金属

重 金 属	原子量	密 度	重 金 属	原子量	密 度
钒(V)	50.942	6.11	银(Ag)	107.87	10.49
铬(Cr)	51.996	7.14	镉(Cd)	112.40	8.65
锰(Mn)	54.938	7.43	锡(Sn)	118.69	7.31
铁(Fe)	55.847	7.25~7.86	锑(Sb)	121.75	6.68
钴(Co)	58.933	8.92	铂(Pt)	195.09	21.45
镍(Ni)	58.71	8.90	金(Au)	196.967	19.3
铜(Cu)	63.54	8.94	汞(Hg)	200.59	13.59
锌(Zn)	65.37	7.14	铅(Pb)	207.19	11.34
砷(As)	74.921	5.73	铋(Bi)	208.98	9.78

目前,已知组成人体的化学元素约有50多种。但人体重量的99%是由12种主要元素组成的,如氧、碳、氢、氮、钙、磷、钾、硫、钠、氯、镁、铁等,余下的1%左右为各种微量元素,如铜、锌、锰、钴、铝、铬、镍、锡、钒、铅、砷、硒、硅、氟等。在这些元素中,有许多是重金属,它们在人体内的含量虽然很少,但在人体生命活动和代谢过程中却具有十分重要的作用。为了保证人体的正常生长和发育,机体中要有一定数量和合适比例的多种微量元素。目前世界上许多国家都把微量元素作为必需营养素规定了膳食供给量。我国也规定了6种元素的膳食供给量范围^[1],如对成人规定铁为每天9~27mg, 锌为每天7.5~22.5mg, 铜为每天1.5~3.0mg; 硒为每天0.03~0.2mg; 铬为每天0.03~0.2mg; 碘为每天75~225mg。这些必需微量元素与体内氨基酸、蛋白质及其它有机团结合形成各种酶、激素或维生素

后, 就使这些元素的有机复合物产生各种各样独特的生物学作用, 独特的生理功能及生化效应。体内微量元素如长期缺乏, 可使体内平衡机制失调, 就会发生衰老、疾病, 甚至死亡。表2为人体中化学元素的平均组成; 表3为金属营养物在人体中的作用。从表2、表3可见, 若干种重金属是人体细胞、器官或酶系统的不可分割的组成部分, 对于正常的生化

表 2 标准人体的化学组成^[2]

元 素	重 量 (%)	人体内的含量 (g)	元 素	重 量 (%)	人体内的含量 (g)
氧	65.0	45000	砷	$<1.4 \times 10^{-4}$	<0.1
碳	18.0	12600	铈	$<1.3 \times 10^{-4}$	<0.09
氢	10.0	7000	铜	$<7 \times 10^{-5}$	<0.05
氮	3.0	2100	铈	$<7 \times 10^{-5}$	<0.05
钙	1.5	1050	钛	$<2.1 \times 10^{-5}$	<0.015
磷	1.0	700	镍	$<1.4 \times 10^{-5}$	<0.01
钾	0.25	175	硼	$<1.4 \times 10^{-5}$	<0.01
硫	0.2	140	铬	$<8.6 \times 10^{-6}$	<0.006
钠	0.15	105	钒	$<8.6 \times 10^{-6}$	<0.006
氯	0.15	105	铊	$<8.6 \times 10^{-6}$	<0.006
镁	0.05	35	钴	$<8.6 \times 10^{-6}$	<0.006
铁	0.0057	4	铜	$<7.0 \times 10^{-6}$	<0.005
锌	0.0033	2.3	钴	$<4.3 \times 10^{-6}$	<0.003
铷	0.0017	1.2	铍	$<3 \times 10^{-6}$	<0.002
锶	2×10^{-4}	0.14	金	$<1.4 \times 10^{-6}$	<0.001
铜	1.4×10^{-4}	0.1	银	$<1.4 \times 10^{-6}$	<0.001
铝	1.4×10^{-4}	0.1	锂	$<1.3 \times 10^{-6}$	$<9 \times 10^{-4}$
铅	1.1×10^{-4}	0.08	铋	$<4.3 \times 10^{-7}$	$<3 \times 10^{-4}$
锡	4.3×10^{-6}	0.03	钼	$<1.4 \times 10^{-7}$	$<10^{-4}$
碘	4.3×10^{-5}	0.03	铀	$<3 \times 10^{-8}$	$<2 \times 10^{-6}$
镭	4.3×10^{-5}	0.03	铯	$<1.4 \times 10^{-8}$	$<10^{-6}$
锰	3×10^{-5}	0.02	镓	$<3 \times 10^{-9}$	$<2 \times 10^{-6}$
钡	2.3×10^{-5}	0.016	镉	1.4×10^{-18}	10^{-16}

过程来说是绝对必要的。但是，重金属也可起毒害作用。在某种情况下，重金属通过抑制人体化学反应酶的活动，以细胞质中毒的形式伤害神经组织，还可导致直接的组织中毒，损伤人体解毒功能的关键器官——肝、肾等组织。例如，对铅、汞、砷、镉等重金属，已列为剧毒物进行重点防治。因此，重金属在人体健康中的作用，有两种不同性质的结果。就人类对其有营养需求的金属（包括重金属）来说，数量不足会引起不同的疾病。例如，锰对人体骨骼生长发育具有重要作用，缺锰则表现为骨骼生长失调，生殖机能和神经功能紊乱；钒能降低血浆胆固醇的含量，作用于造血功能，并控制龋牙的发生；铜具有多方面的生理功能，不仅在血红蛋白

表 3 金属营养物在人体中的作用〔3〕

元素	作用
钙	构成骨骼结构；凝血以及神经和肌肉功能所必需的；调节细胞和内环境之间的阳离子平衡；酶辅助因素。
镁	在平衡方面具有重要性；酶辅助因素。
钾	细胞内主要的阳离子；与电离平衡和保持细胞膜之间的电化学电势相关；促进蛋白质合成。
钠	细胞外主要的阳离子；在水滞留过程中具有重要性；促进细胞核氨基酸的吸收和渗透平衡；与细胞电化学和细胞核内的蛋白质合成相关。
铁	细胞色素、催化酶、血红蛋白和肌红蛋白的组成部分；维生素B合成所必需的。
锰	酶辅助因素；促进维生素合成；影响钙新陈代谢。
铜	血红蛋白合成和含铁酶合成所需的；酶的组成部分。
锌	酶辅助因素；色氨酸合成和羧化辅酶作用所需要的。
钴	维生素B ₁₂ 的组成成分；促进含铁的合成；酶活化剂。
钼	酶辅助因素；氮循环中所必需的。
镍	胰岛素合成所需要的；酶活化剂、抗贫血因素。

的生成和红血球的成熟过程中起促进作用，而且还参与细胞内的氧化代谢过程；铁与人体内蛋白质结合形成血红蛋白和肌红蛋白，具有运输和贮存氧的作用；铬能参与人体正常糖代谢过程，促进胰岛素的功能，缺铬会产生血糖增高，产生糖尿^[4]。但是，在高浓度重金属环境下，饮食与摄取过量的重金属将会引起中毒，而且还可能产生严重的后果。有关人士研究了世界28个国家从饮食摄入的微量元素与癌症死亡率之间的关系发现^[1]，几乎所有部位的癌症死亡率都与硒的表观摄取量呈负相关；男性肺癌、男女性皮肤癌和女性甲状腺癌的死亡率与砷的饮食摄取量呈负相关；胰腺、卵巢、口腔和咽部、食道和喉部癌症的死亡率也与锰的摄取量呈负相关；而铬、锌、镉、铜等元素的饮食摄取量则与多种癌症的死亡率呈正相关。

人类通过饮食摄取所需重金属营养物，一般是无困难的。相反，重金属污染，特别是重金属废水污染已危及人类健康，成为世界性的严重危害。

第二节 重金属废水来源及其危害

一、重金属废水来源

重金属废水主要来自矿山坑内排水、废石场淋浸水、选矿厂尾矿排水、有色金属冶炼厂除尘排水、有色金属加工厂酸洗水、电镀厂镀件洗涤水、钢铁厂酸洗排水，以及电解、农药、医药、油漆、颜料等工业。具体排放情况见表4。废水中重金属种类、含量及其存在形态随不同生产种类而异，变化很大。例如，印刷厂在铅版镀铁、镀锌过程中产生酸性含铅、含锌废水，废水中含铅量有时高达7000mg/L；含锌量高达60000mg/L，如采用防尘设施，并采用1%的NaOH

表 4 排放重金属污染物的工业企业^[5]

项 目	金 属														
	Al	Ag	As	Au	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg	In
生产部门	○ ○ ○	○	○ ○ ○ ○ ○ ○		○	○	○	○ ○ ○ ○ ○		○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○
采矿、选矿、冶金、化学、染料、陶瓷、合金、涂照、玻															
电、电镀、工业、陶瓷、合金、相、玻璃、纸、草、药、织、术、料、造、油															
核、技、碱、制、炼															

续表 4

项 目 生产部门	金 属											
	Mn	Mo	Os	Pb	Pd	Ni	Sb	Sn	Ta	Ti	Tl	U
采矿、选矿、冶金、化学、染料、墨水、陶瓷、合金、涂料、照相、玻璃、造纸、皮革、医药、纺织、核燃料、冶炼	○	○	○	○○○○		○	○	○	○	○○		○
选矿、冶金、化学、染料、墨水、陶瓷、合金、涂料、照相、玻璃、造纸、皮革、医药、纺织、核燃料、冶炼		○	○	○○○○		○	○	○	○	○○	○	○
选矿、冶金、化学、染料、墨水、陶瓷、合金、涂料、照相、玻璃、造纸、皮革、医药、纺织、核燃料、冶炼		○	○	○○○○		○	○	○	○	○○		○
选矿、冶金、化学、染料、墨水、陶瓷、合金、涂料、照相、玻璃、造纸、皮革、医药、纺织、核燃料、冶炼		○	○	○○○○		○	○	○	○	○○		○
选矿、冶金、化学、染料、墨水、陶瓷、合金、涂料、照相、玻璃、造纸、皮革、医药、纺织、核燃料、冶炼		○	○	○○○○		○	○	○	○	○○		○
选矿、冶金、化学、染料、墨水、陶瓷、合金、涂料、照相、玻璃、造纸、皮革、医药、纺织、核燃料、冶炼		○	○	○○○○		○	○	○	○	○○		○
选矿、冶金、化学、染料、墨水、陶瓷、合金、涂料、照相、玻璃、造纸、皮革、医药、纺织、核燃料、冶炼		○	○	○○○○		○	○	○	○	○○		○
选矿、冶金、化学、染料、墨水、陶瓷、合金、涂料、照相、玻璃、造纸、皮革、医药、纺织、核燃料、冶炼		○	○	○○○○		○	○	○	○	○○		○
选矿、冶金、化学、染料、墨水、陶瓷、合金、涂料、照相、玻璃、造纸、皮革、医药、纺织、核燃料、冶炼		○	○	○○○○		○	○	○	○	○○		○
选矿、冶金、化学、染料、墨水、陶瓷、合金、涂料、照相、玻璃、造纸、皮革、医药、纺织、核燃料、冶炼		○	○	○○○○		○	○	○	○	○○		○
选矿、冶金、化学、染料、墨水、陶瓷、合金、涂料、照相、玻璃、造纸、皮革、医药、纺织、核燃料、冶炼		○	○	○○○○		○	○	○	○	○○		○

溶液吸收，废水中含铅量可下降到100mg/L左右，电镀工业是使用镉较为广泛的工业部门，化工、涂料、塑料、试剂等企业，由于使用镉和镉制品作原料或触媒，以及印刷、农药、陶瓷、摄影等工业，都排出不同浓度的含镉废水。皮毛厂用砷作脱毛剂，用氧化砷作防腐剂；玻璃厂用砷作脱色剂；木材厂用砷作防腐剂；以及颜料、涂料和含砷农药的生产都排出形态各异的含砷废水，有机合成工业用铜作催化剂；农药、染料行业用铜作原料；铜、锌、铅等有色金属冶炼厂、玻璃厂、发电厂、电机厂、汽车厂、仪表厂、合成橡胶厂等废水中均含铜。据统计，近年来全世界工业废水中每年排入环境中的铜约为4.2万t，每年进入海洋的总铜量可能超过25万t^[2]。1988年，我国污水排放量约362亿t，随着这些污水排入江、河、湖、海中的有害物质总量在13万t以上，其中：汞约5400t，镉约204t，铬约2020t，砷约1209t，酚约13400t，氰化物约7000t，石油类在10万t以上。

二、重金属废水的危害性

重金属不能被生物降解为无害物。重金属废水排入水体后，除部分为水生物、鱼类吸收外，其它大部分易被水中各种有机和无机胶体及微粒物质所吸附，再经聚集沉降沉积于水体底部。它在水中浓度随水温，pH值等不同而变化，冬季水温低，重金属盐类在水中溶解度小，水体底部沉积量大，水中浓度小；夏季水温升高，重金属盐类溶解度大，水中浓度高。故水体经重金属废水污染后，危害的持续时间很长。下面介绍废水中常见的几种重金属的危害情况。

（一）汞

汞具有很强的毒性，有机汞比无机汞毒性更大，更容易被生物吸收和积累，长期的毒性后果严重。它的毒性表现为损

害细胞内酶系统蛋白质的巯基。无机汞中的氰化汞、硝酸汞、氯化汞毒性较大，氯化汞对人致死量为 7mg/kg （体重），硫化汞毒性最小。水体中汞浓度达 $0.006\sim 0.01\text{mg/L}$ 时，可使鱼类或其它水生物死亡，浓度为 0.01mg/L 时，可抑制水体的自净作用。汞通过食物链富集的能力是惊人的，淡水浮游植物能富集汞1000倍，鱼能富集1000倍，而淡水无脊椎动物的富集可高达10万倍^[5]。水体一旦被汞废水污染就很难恢复。甲基汞能大量积累于人脑中，引起动作失调、精神混乱、疯狂痉挛等疾病，甚至造成死亡。日本发生的水俣病就是由于长期食用被甲基汞污染鱼类而引起的一种中枢神经性疾病。汞中毒患者极难治愈，应以预防为主。

（二）镉

镉类化合物毒性很大，镉和其它元素（如铜、锌）的协同作用可增加其毒性。对水生物、微生物、农作物都有毒害作用。浓度为 $0.01\sim 0.02\text{mg/L}$ 时，对鱼类有毒性影响；浓度为 $0.2\sim 1.1\text{mg/L}$ 时，可使鱼类死亡；浓度为 0.1mg/L 时，可破坏水体自净作用。灌溉水中含镉，不仅污染土壤，还可使稻米、玉米、大豆、蔬菜、小麦等作物含镉。镉有很强的潜在毒性，即使饮用镉浓度低于 0.1mg/L 的水，也能在人体组织内积聚，潜伏期可长达 $10\sim 30$ 年。经呼吸道吸入的镉比经消化道吸收的毒性大60倍左右。例如，人在浓度为 5mg/m^3 氧化镉烟雾中工作 8h ，可引起急性中毒死亡。镉进入人体后，主要累积于肝、肾和脾脏内，引起骨节变形、神经痛、分泌失调以及肝、肾等心血管病。日本发生的“痛疼病”就是因长期饮用含镉污染的水和食用被镉污染的粮食而造成的。故世界卫生组织确定的国际饮用水标准中含镉浓度不得超过 0.01mg/L 。

(三) 铬

金属铬的毒性很小，六价铬化合物及其盐类毒性最大，三价铬次之，二价最小。六价铬的毒性比三价铬几乎大100倍。铬的化合物常以溶液、粉尘或蒸汽的形式污染环境，危害人体健康，可通过消化道、呼吸道、皮肤和粘膜侵入人体。铬对人体的毒害有全身中毒，对皮肤粘膜的刺激作用，引起皮炎、湿疹、气管炎和鼻炎，引起变态反应并有致癌作用，如六价铬可以诱发肺癌和鼻咽癌。空气中铬酸酐浓度为 $0.15\sim 0.3\text{mg}/\text{m}^3$ 时，可使鼻中隔穿孔。饮用水中含铬浓度在 $0.1\text{mg}/\text{L}$ 以上时，就会使人呕吐，侵害肠道和肾脏。铬的化合物对水生物都有致害作用，特别六价铬危害最大。灌溉水中浓度为 $0.1\text{mg}/\text{L}$ ，可使水稻种子萌芽有抑制作用。无论三价还是六价铬的化合物都会使水体自净作用受到抑制。

(四) 铅

铅及其化合物对人体都是有毒的，突出的影响是损害造血和心血管系统、神经系统和肾脏。铅对造血系统和心血管系统的毒害，主要表现为抑制血红蛋白合成、溶血和血管痉挛，如每日摄取铅量超过 $0.3\sim 1.0\text{mg}$ ，就可在人体内积累，引起贫血、神经炎、肾炎和肝炎。天然水体中含铅量一般为 $0.005\sim 0.01\text{mg}/\text{L}$ 。铅一般不与微生物作用，但可通过食物链富集。铅对鱼类的致死浓度为 $0.1\sim 0.3\text{mg}/\text{L}$ 。浓度为 $0.1\text{mg}/\text{L}$ 时，可破坏水体自净作用。目前世界各地由于汽车尾气造成铅污染逐年增加，排放大气中的铅尘和铅蒸气，经降雨、落尘而污染水体，是一项更广泛的铅污染问题。

(五) 砷

砷的氧化物和盐类很容易经消化道、呼吸道和皮肤吸收。但元素砷不易吸收。工业排出的砷大多数为三价的亚砷酸