

食用菌废弃物在

重金属废水处理中的应用

SHIYONGJUN FEIQIWU ZAI

ZHONGJINSHU FEISHUI CHULI ZHONG DE YINGYONG

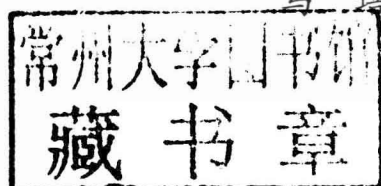
马培 著



黄河水利出版社

食用菌废弃物在重金属废水处理中的应用

马 培 著



黄河水利出版社

· 郑州 ·

图书在版编目(CIP)数据

食用菌废弃物在重金属废水处理中的应用/马培著. —
郑州:黄河水利出版社,2016. 8

ISBN 978 - 7 - 5509 - 1525 - 1

I. ①食… II. ①马… III. ①食用菌 - 废弃物 - 应用 - 重金属废水 - 废水处理 - 研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 202642 号

组稿编辑:湛莉 电话:0371 - 66025355 E-mail:chenli1984 - 1983@163. com

出版社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市顺河路黄委会综合楼 14 层 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371 - 66026940、66020550、66028024、66022620(传真)

E-mail:hhslebs@126. com

承印单位:郑州红火蓝焰印刷有限公司

开本:850 mm × 1 168 mm 1/32

印张:3. 75

字数:94 千字

印数:1—350

版次:2016 年 8 月第 1 版

印次:2016 年 8 月第 1 次印刷

定价:22.00 元

前 言

随着电镀、制革、染料和防腐工业的发展,重金属对水体的污染越来越严重。因此,如何使废水中重金属含量降低到排放标准以下,是当前水处理领域十分迫切的任务。本书从重金属污染现状出发,首先具体介绍了常用的重金属污水处理方法及各种处理方法的原理和优缺点,然后着重谈及处理低浓度重金属废水的经济、高效的生物吸附技术,最后本书又结合自身的研究实践,用具体的案例向读者展示了如何利用农业废弃物——香菇废弃物作为生物吸附剂,来处理低浓度铅、镉废水。比如,详细介绍了香菇废弃菌柄作为吸附剂时,在处理低浓度铅、镉废水时的处理效果;介绍了如何利用固定化技术固定香菇废弃物,制作颗粒状吸附剂;紧接着又介绍了固定化香菇在处理铅、镉废水中的优势,以及固定化香菇在处理多元重金属废水中的优势;并在最后用扫描电镜和红外光谱技术分析了香菇废弃物菌粉和固定化香菇废弃物对铅、镉的吸附机制。各个案例介绍翔实、系统,可供从事重金属废水处理的研究人员和技术人员参考使用。

本书编写的动力来源于科研实践的长期积累,受到中国科学院·水利部成都山地灾害与环境研究所的崔云、华北水利水电大学的邓荣鑫、河南财经政法大学的王文娟以及清华大学启迪创新研究院的原明明的热情支持和帮助,河南工程学院的戚蓝月、田宪锋同学在本书的统稿过程中进行了大量烦琐而费时的具体工作。在此,一并表示感谢!

由于本书编写时间仓促,再加上本人知识有限,书中不妥之处

或错误之处请批评指正。来信请寄:河南省郑州市新郑龙湖镇河南工程学院 2 号实验楼 B216,马培收(邮编:451191)。

马 培

2016 年 7 月

目 录

第 1 篇 基础篇

第 1 章 绪 论	(3)
1.1 重金属废水的危害	(3)
1.2 重金属废水处理技术的现状	(7)
第 2 章 生物吸附法在重金属废水处理中的应用	(16)
2.1 生物吸附法的影响因素	(17)
2.2 吸附热力学研究	(20)
2.3 吸附动力学研究	(21)
2.4 生物吸附法的机制	(22)
2.5 常用的吸附剂	(25)
2.6 食用菌废弃物在重金属废水处理中的潜力	(30)
2.7 生物吸附剂的预处理及固定化	(33)
第 3 章 固定化生物技术在重金属废水处理领域的应用现状	(37)
3.1 固定化生物技术的含义及特点	(37)
3.2 固定化方法	(39)
3.3 常用的固定化材料	(44)
3.4 固定化生物技术在重金属污染废水处理中的应用	(48)
3.5 固定化生物技术的应用前景	(50)

第2篇 案例篇

第4章 游离香菇废弃物在处理铅、镉废水中的应用	(53)
4.1 香菇对重金属的富集	(53)
4.2 铅、镉吸附研究	(55)
4.3 数据处理	(57)
4.4 铅废水的处理效果	(58)
4.5 镉废水的处理效果	(62)
4.6 铅、镉吸附热力学研究	(65)
4.7 铅、镉吸附动力学研究	(68)
4.8 结论	(69)
第5章 固定化香菇在处理铅、镉废水中的优势	(71)
5.1 固定化材料的选择和优化	(71)
5.2 固定化香菇小球对铅、镉废水的处理效果	(81)
5.3 铅、镉吸附热力学研究	(87)
5.4 铅、镉吸附动力学研究	(88)
5.5 吸附再生研究	(89)
第6章 固定化香菇在处理多元重金属废水中的优势	(91)
6.1 实验方法	(91)
6.2 干扰离子对铅、镉吸附的影响	(92)
6.3 二元重金属共存溶液吸附热力学研究	(97)
6.4 在实际废水处理中的应用	(101)
第7章 香菇废弃物对重金属吸附机制的探讨	(103)
7.1 扫描电镜分析	(104)
7.2 红外光谱分析	(107)
结 语	(111)
参考文献	(112)

第 1 篇 基础篇

人类在对矿产资源进行开发与利用时,不可避免地带来许多环境和灾害问题,其中重金属污染是矿产资源开发引起的主要环境问题之一。近些年来,随着经济的发展,许多小型有色金属选矿厂纷纷建立。由于开采和处理技术等方面的原因,我国每年都有大量的重金属矿渣被堆积在地表,降水在冲刷这些矿渣时导致一部分重金属溶解于水体;加上采矿过程中利用过的、含有较高浓度的重金属废水被排放到地表,导致含有大量重金属离子的水流入收纳系统,造成严重的污染。矿山尾矿废水中一般含有镉、汞、铅、铬、砷、硒等,重金属离子在环境中不易转化,可对生态系统及人体造成严重危害。所以减少重金属的危害成为目前解决环境问题的一大领域,而被重金属污染废水的处理净化则是该领域不可分割的重要部分。

第1章 绪 论

1.1 重金属废水的危害

重金属指密度 4.0 g/cm^3 以上的约 60 种元素或密度在 5.0 g/cm^3 以上的 45 种元素。砷(As)、硒(Se)是非金属,但它的毒性及某些性质与重金属相似,所以将其列入重金属污染物范围内。环境污染方面所指的重金属主要指生物毒性显著的汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)以及类金属砷(As),还包括具有毒性的重金属铜(Cu)、钴(Co)、镍(Ni)、锡(Sn)、钒(V)等污染物。近年来,随着工业的发展,大量的重金属排入土壤及河流、湖泊和海洋等水体中,危害土壤、水生生态环境。目前,重金属污染已成为一个世界性的环境问题。20 世纪,水体重金属污染给人类带来惨痛的教训。1953 年,日本水俣湾汞污染事件导致 44 人死亡;1931 ~ 1968 年,日本富山县因食用含 Cd 稻米而患骨痛病(也称痛痛病)死亡的人数达 128 人。目前,水体重金属污染已成为一个世界性的严重环境问题。重金属进入水体后不能被生物降解为无毒物质,而是参与食物链在生物体内积累,破坏生物体正常的生理代谢活动,危害人体健康。重金属污染是危害最大的水污染问题之一。水体中 Cd 污染的主要来源为冶锌厂(锌矿常含有 Cd 元素,而独立的镉矿极为少见)及镀镉厂。1955 ~ 1972 年,日本富山县神通川流域,由于锌铅冶炼厂排放的含 Cd 废水污染了神通川水体,两岸农民利用该河水灌溉农田,收获的稻米含 Cd,人们食用含 Cd 稻米和饮用含 Cd 的水而中毒,许多人得了一种骨痛病,严重的会因

此而死亡。这种骨痛病是慢性 Cd^{2+} 中毒引起的, Cd^{2+} 进入人体后, 可取代骨骼中部分钙, 引起骨质疏松、骨质软化等病症而使人体感到骨痛, Cd^{2+} 中毒的其他症状有高血压、肾脏病, Cd^{2+} 还可能引起癌变。Pb 和可溶性 Pb 盐都是有毒的, 水体中 Pb 污染的主要来源是从冶铅厂等排出的废水。 Pb^{2+} 进入人体后有 90% ~ 95% 形成不易溶解的磷酸铅, 沉积于骨骼中, 当遇上过度疲劳、外伤、感染发烧、患传染病、缺钙或食入酸性药物使血液中酸碱平衡改变时, 磷酸铅就会变成可溶性的磷酸氢盐进入血液, 引起中毒。Pb 主要损害造血系统、神经系统, 能引起贫血、头痛、头晕、疲乏、记忆力减退、失眠等。对婴幼儿的影响更大, 可造成婴幼儿智力低下, 发育异常。

总之, 重金属是具有潜在危害的重要污染物。20 世纪 50 年代日本出现水俣病和痛痛病以后, 水体重金属污染已成为一个世界性的严重环境问题。鉴于水资源的极端重要性和相对稀缺性, 开发高效廉价的处理重金属污染废水的方法很有必要。

1.1.1 重金属废水的来源

重金属废水来源广、水量大, 主要来源有采矿废水、废石场淋滤水、选矿场尾矿排水、钢铁和有色金属冶炼废水、金属加工过程废水、电镀废水等。

(1) 采矿过程废水: 矿石的开采、运输、选矿及废石排放和尾矿贮存等生产过程中, 由于氧化、风化、分解等综合作用而形成的废水。包括采矿废水、废石场淋滤水、选矿厂尾矿排水。此类废水一般含有一种或几种金属、非金属离子, 主要有 Ca、Fe、Mn、Pb、Zn 和 Cu 等。

(2) 炼铁过程废水: 高炉煤气洗涤水是炼铁工艺的主要废水, 含有大量的悬浮固体。其主要成分是 Fe、Al、Zn 和 Si 等的氧化物。钢铁企业的轧钢酸洗, 尤其是不锈钢表面酸洗除垢, 也能产生

含 Fe、Ni、Zn、Pb 等的重金属废水。

(3) 金属加工过程废水: 主要是金属表面清洗除锈产生的酸性废液。金属材料多用硫酸和盐酸酸洗, 而不锈钢则要用硝酸、氢氟酸混合酸洗。酸洗后的钢材又要用清水漂洗, 产生漂洗酸性废水。一般情况下, 漂洗后剩余的废液含酸量达 7% 左右, 其中含有大量溶解铁质, 漂洗水的 pH 为 1~2。酸性废液和漂洗水, 如不经处理就外排, 必将造成严重的污染。

(4) 电镀废水: 电镀废水主要来自镀件的漂洗, 也有少量工艺废弃液排出。电镀废水的水质按镀种和电镀工艺的不同而异。一般来说, 电镀废水中的重金属比较单纯, 虽然水量小, 但其浓度往往比较高, 毒性很大, 主要含有酸和 Cu、Cr、Zn、Cd、Ni 等金属离子。

此外, 化工行业在处理无机盐以及使用催化剂的工艺过程中都有重金属离子排放到废水中。除工业生产外, 汽车尾气的排放、农药化肥的滥用、生活垃圾的随意弃置, 如废电池的随意丢放等, 都能引起水体的重金属污染。最后, 地质侵蚀、风化等也会成为重金属的天然源, 造成水体的污染。

1.1.2 重金属废水的污染现状

随着工农业的快速发展以及人口的迅猛增长, 世界各地淡水紧缺和水污染问题越来越严重。我国水资源总量为 28 124 亿 m^3 , 居世界第六。但由于我国人口众多, 人均水资源量只有 2 160 m^3 , 约占世界人均水量的 1/4, 在世界排 88 位, 已经被联合国列入 13 个贫水国家之一。近些年来, 随着我国城镇化的推进, 城市污水及工业废水量日益增加, 更加剧了淡水资源的紧缺, 水污染问题便越来越受到人们的关注。有关研究表明, 江河湖库底质的污染率高达 80.1%。2003 年, 黄河、淮河、松花江、辽河等十大流域的重金属超标断面的污染程度均为超 V 类。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 35.1% 的河段总 Hg 超过地表水Ⅲ类水质标准,18.46% 的河段总 Cd 超过Ⅲ类水质标准,25% 的河段总 Pb 超标。水体重金属污染已成为我国突出的环境污染问题。

1.1.3 重金属污染的特点

(1) 天然水中的微量重金属就可产生毒性效应。重金属产生毒性大小的浓度范围取决于该金属的性质(如价态、形态),如 Hg、Cd 产生毒性的浓度范围是 $0.001 \sim 0.01 \text{ mg/L}$ 。

(2) 某些重金属元素可在微生物作用下转化为金属有机化合物,产生更大的毒性。例如, Hg 在甲基钴氨素存在的条件下能转化为毒性更大的 CH_3Hg ; 重金属的价态不同,其毒性也不同,而其价态由水体和氧化还原条件决定。

(3) 水体中各种无机配位体 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 等和有机配位体(腐蚀质等)会与重金属生成络合物或螯合物,导致重金属有更大的溶解度,使底泥中沉积的重金属可能又被重新释放到水体中。

(4) 生物体对重金属有富集作用。生物体从环境中摄取重金属,可经过食物链的生物放大作用,逐级在较高的生物体内成千上万倍地富集起来。

(5) 重金属可通过食物、饮水、呼吸等多种途径进入人体,从而对人体健康产生不利影响,有些重金属对人体的积累性危害影响往往需要一二十年才能显示出来。

1.1.4 重金属废水的危害

重金属污染已成为水环境面临的重要污染问题之一,著名的“公害病”——水俣病、骨痛病就分别是由重金属 Hg 和 Cd 污染引起的。重金属无论采用何种处理方法或微生物转化都不能被降解,只不过改变其化合价和化合物种类。如与阴离子配体形成配

合物或螯合物,使重金属在水中的浓度增大,也可以使沉入水体底部的重金属又释放出来。重金属对水生动物也有很强的毒害作用,短暂的暴露在高浓度的重金属溶液中的鱼类会产生应激反应,使鱼体的免疫能力降低。重金属 Cu、Zn、Mn 的积累对鱼类的性别、体长都存在一定的影响。在天然水体中只要有微量重金属,即可产生毒性反应,一般重金属产生毒性的浓度范围为 $1.0 \sim 10 \text{ mg/L}$,毒性较强的重金属如 Cd、Hg 等浓度范围为 $0.001 \sim 0.1 \text{ mg/L}$ 。因此,必须严格控制重金属废水的污染。

1.2 重金属废水处理技术的现状

重金属废水的处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、电解法、萃取法、膜分离法、吸附法等。

1.2.1 化学沉淀法

化学沉淀法的原理是通过化学反应使废水中的重金属离子转变为不溶于水的沉淀物。该方法处理重金属废水具有流程简单、处理效果好、操作管理便利、处理成本低廉的特点,是目前应用最为广泛的一种处理重金属废水的方法。主要包括中和沉淀法、硫化物沉淀法、铁氧体沉淀法、钡盐沉淀法和淀粉黄原酸酯沉淀法等。

1. 中和沉淀法

中和沉淀法是指通过投加碱中和剂,使废水中重金属离子形成较小的氢氧化物或碳酸盐沉淀进而被去除,其特点是在去除重金属的同时能中和各种酸及其混合液。碱石灰(CaO)、硝石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、飞灰(石灰粉, CaO)、白云石($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$)等石灰类中和剂价格低廉,处理成本低,可以去除汞以外的重金属离子。生成的沉渣脱水性能好,但反应速度较慢,沉渣量大,出水硬度高,因

而会使土壤和水体碱化。在操作中需要注意以下几点:①重金属废水经中和沉淀处理后废水 pH 较高,需处理后才能排放。②实际废水中重金属离子几乎不能单独存在,常常是多种重金属离子共存,当废水中含有锌、铅、铬、锡、铝等两性金属时,高 pH 时有再溶解倾向,处理操作时必须严格控制 pH,实行分段沉淀法。③溶液中共存的卤素、氰根、腐植酸、腐殖质等可以和重金属离子形成络合物,对中和法有较大影响,有时甚至不形成沉淀,中和之前要进行预处理。④有些沉淀颗粒细小,不易沉降,时常需加入絮凝剂协助沉淀生成,在实际操作中可以用晶种循环法使沉淀晶体结实粒大,便于沉降。

2. 硫化物沉淀法

硫化物沉淀法是指向废水中加入硫化物,使重金属离子生成硫化物沉淀析出。常用的硫化剂有 Na_2S 、 NaHS 、 H_2S 等。与中和沉淀法相比,硫化物沉淀法的优点是:重金属硫化物溶解度比其氢氧化物的溶解度更低,而且反应的 pH 为 7~9,处理后的废水一般不用中和。操作时应该注意以下几个方面:①硫化物沉淀一般比较细小,易形成胶体,便于分离,应加入高分子絮凝剂协助沉淀沉降。②硫化物沉淀法中沉淀剂会在水中部分残留,残留沉淀剂也是一种污染物,会产生恶臭气味,而且 S^{2-} 遇到酸性环境时产生有害气体 H_2S ,会形成二次污染。③若使用硫化剂过量,在酸性废水中易产生 H_2S ,排水须再处理,因而处理废水流程长,操作费用高,限制了硫化物沉淀法的应用。利用资源丰富的硫铁矿(FeS_2)制成硫化剂 FeS 可以避免硫化物沉淀过程中产生 H_2S ,排水无须处理,价格也便宜,但目前工艺尚不成熟。

3. 铁氧体沉淀法

铁氧体沉淀法是指向需要处理的含重金属离子的废水中投加铁盐,通过工艺控制,达到有利于形成铁氧体的条件,使污水中的多种重金属离子与铁盐生成稳定的铁氧体共沉淀,再通过适当的

固液分离手段,达到去除重金属离子的目的。铁氧体是一类复合金属氧化物,其化学通式为 M_2FeO_4 或 $MOFe_2O_3$ (M 表示其他金属),呈尖晶石状立方结晶构造。铁氧体约有百种以上,最简单而又最常见的是磁铁矿 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 。铁氧体工艺处理含重金属污水与其他工艺相比具有以下特点:①工艺过程简单,处理条件温和,并且进入铁氧体晶格的重金属离子种类多,处理污水的适用面广。②铁氧体沉渣粒度小,比表面积大,可通过吸附、包夹等作用使重金属离子进入铁氧体的晶格中形成复合铁氧体。并且铁氧体不溶于水,也不溶于酸、碱、盐等溶液,所以有害的重金属离子不会浸出,治理效果明显。③铁氧体沉渣稳定且具有强磁性,可利用磁分离进行去除,不存在二次污染,还可通过适当处理制成有用材料,如催化剂、磁流体、填料等。但是这种方法在操作过程中需要加热到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右或更高,并且需要在空气中慢慢氧化,因此操作时间长,消耗能量多,处理周期长,对于工厂企业的大量废水处理在经济上不合算。

4. 钡盐沉淀法

钡盐沉淀法通常用于含铬废水的处理,向含铬废水中投加钡盐使 Cr^{6+} 形成铬酸钡沉淀,从而达到去除铬的目的。常用钡盐为 $BaCO_3$ 和 $BaCl_2$ 。两种钡盐相比,加入 $BaCO_3$ 是固液反应,反应速度慢,而且要使反应彻底进行需投加过量的 $BaCO_3$,这将导致铬酸钡渣中 $BaCO_3$ 量大大增加,不利于沉渣利用,但处理水中不含 Cl^- ,因而可回收再利用。若加入 $BaCl_2$,则是液液反应,反应速度快,而且 $BaCl_2$ 无需过量,有利于沉渣利用,不过处理水中含过高的 Cl^- ,不能回用。但不管加入何种钡盐,澄清液中均含有过高的余钡,都要经处理后才能排放。

5. 淀粉黄原酸酯沉淀法

淀粉黄原酸酯沉淀法是指向废水中投加淀粉黄原酸酯,使重金属离子生成沉淀进而析出。淀粉黄原酸酯为淀粉衍生物,含有

能络合重金属离子的官能团。常用的去除剂是不溶性淀粉黄原酸酯,它不仅能脱除多种重金属离子,而且能在酸性条件下将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 。具有使用方便、应用范围广、处理速度快,以及沉渣易于管理、二次污染小、处理费用低等特点。

如铅锌矿尾矿废水一般呈碱性,则只能添加酸性物料中和。由于重金属氢氧化物是两性氢氧化物,每种重金属离子生成沉淀都有一个最佳 pH 范围,过高或过低,都可能使氢氧化物沉淀又重新溶解,致使尾矿水中重金属离子超标,该方法存在 pH 难以控制的问题。

1.2.2 离子交换法

离子交换法在离子交换器中进行,此方法借助离子交换剂来完成,在交换器中按要求装有不同的交换剂(离子交换树脂),常用的离子交换树脂有阳离子交换树脂、阴离子交换树脂、螯合树脂和腐殖酸树脂等。含重金属的液体通过交换剂时,交换剂上的离子同水中的重金属离子进行交换,达到去除水中重金属离子的目的。这个过程是可逆的,离子交换剂可再生。多用于治疗含 Zn、Ni、Cu 和 Cr^{6+} 等重金属离子废水。这种方法处理重金属废水在国内外广泛应用,该法几乎可以完全去除废水中的微量重金属离子,处理量大,并可对废水中的贵重金属回收利用。

1. 离子交换树脂技术

离子交换树脂在交联聚合物结构中含有离子交换基团,是一种不溶于酸、碱及各种有机溶剂的稳定多孔性功能高分子材料。该技术利用重金属与离子交换树脂的离子交换,使废水中的重金属浓度降低,达到废水净化的目的。离子交换树脂饱和后,可通过再生剂再生。阴离子交换树脂氯化物或氯化物混合体系中,一定浓度范围内的金属离子能够与氯离子络合成 $[\text{MCl}_x]^{y-}$ (M 表示金属)形态。一般来说,当 Cl^- 浓度 $> 1.5 \text{ mol/L}$ 时, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、