

化学法处理化工废水中重金属污染物的研究进展

张国强

山西晋恒检测科技有限公司, 山西太原, 030032;

摘要: 本文聚焦于化学法处理化工废水中重金属污染物的研究进展。详细阐述了化学沉淀法、化学还原法、电化学法以及高分子重金属捕集剂法等多种化学处理方法的原理、应用实例、优势与不足。通过对这些方法的综合分析, 指出了化学法在处理化工废水重金属污染方面的发展趋势, 旨在为化工废水重金属污染治理提供全面且深入的理论参考与技术支撑。

关键词: 化工废水; 重金属污染物; 化学处理法; 研究进展

DOI: 10. 64216/3080-1508. 25. 05. 032

1 引言

1.1 化工废水重金属污染现状

在现代化工产业蓬勃发展的进程中, 化工废水的排放成为环境污染的重要源头之一。据相关统计数据显示, 我国化工行业每年产生的废水量高达数百亿吨, 其中相当一部分废水含有大量的重金属污染物。例如, 电镀、冶金、采矿等行业的废水中常含有汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)等重金属元素。这些重金属污染物以离子态或络合态等多种形式存在于废水中, 其浓度因行业和生产工艺的不同而差异显著。

1.2 重金属污染的危害

重金属污染物具有持久性、生物累积性和毒性等特点, 对生态环境和人类健康构成了严重威胁。在生态环境方面, 重金属进入水体后, 会破坏水生生态系统的平衡。高浓度的重金属会导致水生生物的死亡, 影响水体的自净能力, 进而引发水质恶化。某些重金属还会在土壤中积累, 降低土壤肥力, 影响农作物的生长和品质。

从人类健康角度来看, 重金属可通过食物链的生物放大作用在人体内富集, 引发多种严重疾病。例如, 汞会损害人体的神经系统, 导致记忆力减退、震颤等症状; 镉会造成肾脏损害, 引发骨质疏松等疾病; 铅会影响儿童的智力发育, 导致学习障碍等问题。因此, 有效去除化工废水中的重金属污染物已成为当前环境保护领域亟待解决的关键问题。

2 化学沉淀法

2.1 氢氧化物沉淀法

2.1.1 原理

氢氧化物沉淀法的基本原理是向化工废水中投加碱性物质, 如石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、氢氧化钠(NaOH)等, 提高废水的pH值, 使重金属离子与 OH^- 发生化学反应, 生成难溶性的氢氧化物沉淀。以铜离子(Cu^{2+})为例, 其反应方程式为: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ 。在实际应用中, 不同重金属离子生成氢氧化物沉淀的最佳pH值范围有所不同。一般来说, 铜离子在pH值为8-10时沉淀效果较好, 而铁离子(Fe^{3+})在pH值为3-5时即可形成稳定的沉淀。

2.1.2 应用实例

MirbagherzSA等学者在研究中采用石灰和氢氧化钠对含铜铬废水进行处理。实验结果表明, 当将废水的pH值分别调节至12和8.7时, Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 能够完全沉淀下来, 处理后的废水达到了排放标准。在某电镀厂的实际应用中, 通过向废水中投加氢氧化钠溶液, 逐步调节pH值, 成功在多个pH值点分别沉淀出电镀废水中的铜、铬、锌和镍等重金属离子, 使废水中的重金属含量大幅降低, 满足了排放要求。

2.1.3 优缺点

该方法具有技术成熟、投资少、处理成本低、管理方便等显著优点, 在工业重金属废水处理中得到了广泛应用。然而, 氢氧化物沉淀法也存在一些不足之处。对于两性氢氧化物, 如铝(Al)、锌(Zn)等的氢氧化物, 若pH值控制不当, 重金属离子将会再次溶解, 导致处理效果不佳。该方法对稀溶液中重金属的去除效果相对较差, 且沉淀体积分量大、含水率高、过滤困难, 后续处理成本较高。

2.2 硫化物沉淀法

2.2.1 原理

硫化物沉淀法是向废水中投加硫化物,如硫化钠(Na_2S)、硫化氢(H_2S)等,使重金属离子与 S^{2-} 反应生成溶解度更低的硫化物沉淀。以铅离子(Pb^{2+})为例,反应方程式为: $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \downarrow$ 。与氢氧化物沉淀法相比,硫化物沉淀法生成的沉淀物溶解度更低,因此对重金属离子的去除效果更好,尤其适用于处理含汞、镉等重金属的废水。

2.2.2 应用实例

李静文在处理模拟含铅废水时,采用硫化钠沉淀法。在反应时间为20min,硫化钠投加量与铅离子的物质的量比为5:1,初始pH值为8的条件下,对废水中铅离子的去除率高达99.72%,出水水质达到了国家污水综合排放标准。在某冶炼厂的废水处理中,利用硫化物沉淀法有效地去除了废水中的汞离子,使汞离子浓度降低至排放标准以下。

2.2.3 优缺点

硫化物沉淀法的优点是沉淀反应速度较快,沉淀物溶解度低,可以选择性地处理重金属离子,且通过冶炼等方式能够实现重金属离子的回收利用,具有一定的经济效益。然而,该方法也存在明显的缺点。沉淀剂本身在水中残留,过量时易形成水溶性多硫化物,遇酸生成硫化氢气体,产生二次污染,对环境和操作人员的健康构成威胁。硫化物沉淀剂的成本相对较高,也在一定程度上限制了其广泛应用。

2.3 铁氧体法

2.3.1 原理

铁氧体法是指向重金属废水中投加硫酸亚铁盐(FeSO_4)等铁源,通过控制废水的pH值和加热条件等,使废水中的重金属离子与铁盐发生一系列化学反应,生成稳定的铁氧体共沉淀物。以含镍(Ni^{2+})废水为例,其反应过程较为复杂,大致如下:首先, Fe^{2+} 在碱性条件下被氧化为 Fe^{3+} ,同时 Ni^{2+} 与 OH^- 结合生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$;随后, Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等物质在一定条件下反应生成铁氧体(如 NiFe_2O_4)。反应方程式可简单表示为: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} + 8\text{OH}^- + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

2.3.2 应用实例

左明等研究人员利用铁氧体法处理含镍、铬、锌、铜的废水,经过一系列工艺处理后,出水水质指标符合国家污水排放标准。在某电子废弃物处理厂的废水处理

中,采用铁氧体法成功地将废水中的多种重金属离子转化为铁氧体沉淀,实现了重金属的有效去除和资源回收。

2.3.3 优缺点

铁氧体法的优点是能够同时去除废水中的多种重金属离子,生成的铁氧体沉淀物稳定性好,不易造成二次污染,且通过后续处理可实现重金属的回收利用。该方法也存在一些局限性。处理时间较长,一般需要数小时甚至更长时间;温度要求较高,通常需要将废水加热至约70℃,这导致能耗较高,处理成本增加。因此,铁氧体法不适用于处理较大规模的重金属废水,目前常与其他废水处理方法联合使用。

3 化学还原法

3.1 原理

化学还原法是利用还原剂将废水中的重金属离子从高价态还原为低价态,使其形成更容易沉淀或分离的物质。在处理含六价铬(Cr(VI))废水时,常用的还原剂有亚硫酸钠(Na_2SO_3)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3)、硫酸亚铁(FeSO_4)等。以亚硫酸钠还原 Cr(VI) 为例,反应方程式为: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。在这个过程中, Cr(VI) 被还原为 Cr^{3+} ,然后通过调节pH值,使 Cr^{3+} 形成氢氧化物沉淀而从废水中去除。

3.2 应用实例

在某电镀废水处理工程中,采用亚硫酸氢钠作为还原剂处理含 Cr(VI) 废水。首先向废水中加入适量的亚硫酸氢钠,在酸性条件下充分反应,将 Cr(VI) 还原为 Cr^{3+} ;然后加入氢氧化钠调节废水的pH值,使 Cr^{3+} 形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。经过沉淀、过滤等后续处理后,废水中的铬含量显著降低,达到了国家排放标准。在一些皮革制造废水处理中,也常利用硫酸亚铁还原法去除废水中的 Cr(VI) ,取得了较好的处理效果。

3.3 优缺点

化学还原法的优点是能够有效地将高价态的重金属离子还原为低价态,从而实现重金属的去除,且对某些重金属离子的去除效果较好。该方法需要消耗大量的还原剂,成本较高。同时,反应过程中可能会引入新的杂质离子,如使用硫酸亚铁作为还原剂时,会引入亚铁离子和硫酸根离子,对后续处理产生一定影响。此外,还原剂的投加量需要精确控制,否则会影响处理效果和

造成浪费。

4 电化学法

4.1 原理

电化学法是利用电化学原理,通过电解反应在电极上发生氧化还原反应,使废水中的重金属离子得到去除。在电解过程中,重金属离子在阴极得到电子被还原为金属单质而沉积在阴极表面,或者在阳极发生氧化反应,生成不溶性的金属氧化物或氢氧化物沉淀。以处理含铜废水为例,在阴极发生的反应为: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, 在阳极可能发生的反应为: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。同时,溶液中的 OH^- 浓度增加,与 Cu^{2+} 反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀。

4.2 应用实例

丁春生等学者考察了初始 pH 值、电解时间、电流强度、NaCl 投量、离子共存及曝气量等因素对电凝聚法处理含 Cr(VI)、 Cu^{2+} 废水的影响。研究表明,在一定的 pH 值下,当电流强度为 4A 时,在较短的时间内即可达到较稳定的去除效果。同时,金属离子的共存对重金属废水的处理起到了促进作用,适当的曝气能够提高重金属的去除率。在某矿山酸性废水处理中,采用电化学法有效地去除了废水中的铜、锌、铅等多种重金属离子,处理后的废水达到了回用标准。

4.3 优缺点

电化学法具有高效、快速、操作简便等优点,能够在较短的时间内实现重金属的去除,且无需添加大量的化学药剂,减少了二次污染的风险。该方法也存在一些不足之处。能耗较高,电极材料的消耗较大,导致处理成本较高。同时,电极表面容易发生钝化现象,影响电解效率和处理效果,需要定期对电极进行清洗或更换。此外,对于一些复杂成分的化工废水,电化学法的处理效果可能会受到影响。

5 高分子重金属捕集剂法

5.1 原理

高分子重金属捕集剂是一类具有特殊官能团的高分子化合物,能够与重金属离子形成稳定的螯合物。这些官能团通常含有硫(S)、氮(N)、氧(O)等配位原子,如二硫代氨基甲酸盐(DTC)类高分子重金属捕集剂,其分子结构中的硫原子能够与重金属离子发生配

位反应,形成难溶性的螯合物沉淀。以处理含汞废水为例,DTC类高分子重金属捕集剂与汞离子(Hg^{2+})的反应方程式可表示为: $n\text{R-S-C(S)-NH}_2 + \text{Hg}^{2+} \rightarrow [\text{R-S-C(S)-NH-Hg-NH-C(S)-S-R}]_n + 2n\text{H}^+$ (其中R为高分子链段)。

5.2 应用实例

蒋建国等人研究了不同种类的多胺与二硫化碳反应制得的 DTC 类螯合树脂对 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子的去除效果。实验结果表明,该类螯合树脂对重金属离子的去除效率在 99% 以上,处理后的废水基本达到国家排放标准。在某化工园区的综合废水处理中,采用高分子重金属捕集剂法有效地去除了废水中的多种重金属离子,使废水达标排放。

5.3 优缺点

高分子重金属捕集剂法的优点是对重金属离子具有很强的螯合能力,能够在较宽的 pH 值范围内使用,对低浓度重金属废水的处理效果显著。生成的螯合物沉淀稳定,不易再次溶解,污泥量少,且易于脱水处理。该方法的缺点是高分子重金属捕集剂的成本相对较高,合成过程较为复杂,在一定程度上限制了其大规模应用。

6 化学法处理化工废水重金属污染物的发展趋势

6.1 新型化学药剂的研发

为了提高化学法处理化工废水重金属污染物的效率和降低成本,研发新型化学药剂成为重要的发展趋势。一方面,研究人员致力于开发高效、低毒、环境友好的沉淀剂、还原剂和高分子重金属捕集剂等。例如,研发具有更高选择性和吸附容量的新型硫化物沉淀剂,能够更有效地去除特定的重金属离子,同时减少二次污染的风险。开发新型的复合还原剂,能够在更温和的条件下实现重金属离子的还原,降低能耗和成本。另一方面,对现有化学药剂进行改性和优化,提高其性能。通过对高分子重金属捕集剂的分子结构进行设计和调整,引入更多的有效官能团,增强其对重金属离子的螯合能力。

6.2 多种化学方法的联合应用

单一的化学方法在处理化工废水重金属污染物时往往存在一定的局限性,因此,将多种化学方法联合应用成为提高处理效果的有效途径。将化学沉淀法与化学还原法相结合,先利用化学还原法将高价态的重金属离

子还原为低价态,然后再通过化学沉淀法使其形成沉淀去除。将电化学法与高分子重金属捕集剂法联合使用,在电解过程中,同时投加高分子重金属捕集剂,能够进一步提高重金属的去除效率。多种化学方法的联合应用不仅可以充分发挥各方法的优势,还可以弥补单一方法的不足,实现对化工废水重金属污染物的深度处理。

6.3 与其他处理技术的集成

除了化学方法之间的联合应用,化学法与其他处理技术的集成也是未来的发展方向。将化学法与生物处理技术相结合,利用化学法先对高浓度重金属废水进行预处理,降低重金属离子的浓度,使其达到生物处理的耐受范围,然后再通过生物处理进一步去除剩余的重金属和其他污染物。将化学法与膜分离技术集成,化学处理后的废水通过膜分离技术进行深度处理,实现重金属的回收和水资源的回用。这种跨技术领域的集成能够实现优势互补,提高整个处理系统的效率和经济性。

7 结论

化学法在处理化工废水中重金属污染物方面很重要,化学沉淀法、化学还原法、电化学法、高分子重金

属捕集剂等各有特点与适用范围。化学沉淀法技术成熟、应用广,但沉淀处理难、易产生二次污染;化学还原法能有效还原高价态重金属离子,不过成本高且可能引入杂质;电化学法高效快速,然而能耗高、电极易钝化;高分子重金属捕集剂法对低浓度重金属废水处理效果好,但成本相对较高。为应对化工废水重金属污染问题,未来需加强新型化学药剂研发,推动多种化学方法联合应用及与其他处理技术集成。通过这些努力,有望提高化学法处理效率与效果,降低成本,实现达标排放与重金属回收利用,为环保和可持续发展做贡献。

参考文献

- [1] 付丰连. 物理化学法处理重金属废水的研究进展[J]. 广东化工, 2010, 37(4):3.
- [2] 苏德欣, 吴莉娜, 苏柏懿, 等. 高氨氮废水中典型污染物影响Anammox的研究进展[J]. 应用化工, 2022(006):051.
- [3] 陈东华. 焦化废水中重金属污染物的监测与去除技术研究[J]. 中文科技期刊数据库(文摘版)工程技术, 2024(002):000.