

重金属铬(Cr)的污染及治理研究进展

王梦蛟, 徐 露

文山州生态环境局丘北分局生态环境监测站, 云南 文山

收稿日期: 2023年7月9日; 录用日期: 2023年8月10日; 发布日期: 2023年8月21日

摘要

水环境污染和水资源短缺是全球淡水资源正面临的两大问题。也正是水体的污染导致了水资源的短缺,水体中的污染物有很多种类,本文将只对国内地表水中重金属污染物——铬(Cr)的污染及治理进行综述。本文简要介绍了我国地表水资源现状、地表水中重金属铬的来源、铬污染带来的危害、铬在水中的存在及迁移形式、着重归纳整理了含铬污水的处理方法,对已有的铬污染处理技术应用研究进行综述,对地表水中铬污染治理技术发展进行展望,以供后人研究提供参考资料。

关键词

重金属, 铬污染, 研究, 进展

The Research Progress in Pollution and Control for Heavy Metal Chromium (Cr)

Mengjiao Wang, Lu Xu

Ecological Environment Monitoring Station, Qiubei Branch, Wenshan Prefecture Ecological Environment Bureau, Wenshan Yunnan

Received: Jul. 9th, 2023; accepted: Aug. 10th, 2023; published: Aug. 21st, 2023

Abstract

Water pollution and water shortage are major problems for global freshwater resources. It is water pollution led to a shortage of water resources. And there are numerous types of pollutants in water bodies. This article will only review the heavy metal pollutants of surface water—the pollution of chromium. This thesis briefly introduces the present situation of surface water resources in China, the source of heavy metal chromium in surface water, the harm of chromium pollution, the presence and migration form of chromium, mainly summarizes the treatment method of chromium-containing wastewater, and overviews the existing chromium pollution treatment technol-

ogy application, and puts forward my own views, prospects for chromic pollution control technology in surface water.

Keywords

Heavy Metal, Chromic Pollution, Research, Progress

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水, 对于人类的重要性是至关重要的。地球由于有了大量的液态水, 才能够在亿万年的沧桑巨变之中孕育生命, 进而出现人类。生命体在数十亿年进化和发展中, 总是以水作为物质及能量的载体。

世界上大工业出现的近几百年, 工业用水量, 生活用水量剧增。然而地球上的淡水量却并没有增加, 而人类开发利用的淡水量又仅为地球上淡水总量很小一部分, 这就使得地球上那些本来就缺水的地区危机加剧, 造成这一结果的原因就是水体受到污染所致。如今这一问题成为世界各国亟待解决的最重大的问题之一。水体中的污染物种类很多, 有重金属、氮、磷、有机农药、多环芳烃等。而很多的污染物又会通过水体, 食物链进入到人体内, 进而对人体产生危害。据联合国发布的公告显示, 世界每 3 人有 1 人无法获得安全饮水, 目前全球范围内有相当一部分国家缺水, 其中包括了我们国家, 虽然我国的水资源总量不少, 列世界第六位, 但是人均水资源占有量不足世界水平的 1/3, 近 2/3 城市不同程度缺水。到目前为止, 发生的很多疾病比如“粗脖子病”、“克山病”、“黄板牙病”等, 究其原因都是水质污染所引起。本文将对地表水中重金属污染物铬的相关问题进行综述。

2. 研究内容

2.1. 我国地表水资源现状

地表水(surface water)是指河流、湖泊(水库、洼淀)、沼泽、海洋等水体的总称。广义上讲, 以液态或固态形式覆盖在地球表面上、暴露于大气的自然水体都属于地表水。在我国, 人们通常所说的地表水不包括海洋水, 属于狭义的地表水概念, 主要包括河流水、湖泊水、冰川水和沼泽水, 并把大气降水视为地表水的主要补给源。

地表水资源是指在社会生产中具有使用价值和经济价值的地表水, 既包括天然水, 又包括通过工程措施和生物措施取得的地表水[1]。地表水资源量是指河流、湖泊、冰川等地表水体逐年更新的动态水量, 即当地天然河川径流量。根据水利部发布的 2022 年《中国水资源公报》, 2022 年全国地表水资源量为 25984.4 亿 m^3 , 折合年净流深为 274.7 mm, 比多年平均值偏少 2.2%, 比 2021 年减少 8.2% [2]。现在本文首先就我国的地表水污染状况做出以下介绍:

2.2. 地表水环境质量现状

为衡量水质状况, 方便评价水体, 我国把水体作了如下分类: I类: 主要适用于源头水、国家自然保护区; II类: 主要适用于集中式生活饮用水水源地一级保护区、珍稀水生生物栖息地、鱼虾类产卵、仔鱼幼鱼的索饵场等; III类: 主要适用于集中式生活饮用水水源地二级保护区、一般鱼类保护区及游泳区;

IV类: 主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区; V类: 主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

如图1, 2022年, 全国地表水监测的3629个国控断面中, I~III类水质断面占87.9%, 比2021年上升3.0个百分点; 劣V类水质断面占0.7%, 比2021年下降0.5个百分点。主要污染指标为化学需氧量、高锰酸盐指数和总磷。

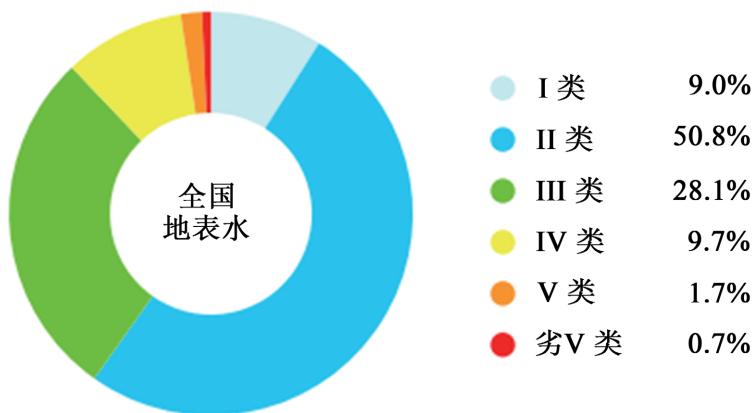


Figure 1. Overall water quality status of surface water in China in 2022

图 1. 2022 年全国地表水总体水质状况

2022年, 长江、黄河、珠江、松花江、淮河、辽河七大流域和浙闽片河流、西北诸河、西南诸河主要江河监测的3155个国控断面中, I~III类水质断面占90.2%, 比2021年上升3.0个百分点; 劣V类水质断面占0.7%, 比2021年下降0.5个百分点。主要污染指标为化学需氧量、高锰酸盐指数和总磷。

2022年, 开展水质监测的210个重要湖泊(水库)中, I~III类水质湖泊(水库)占73.8%, 比2021年上升3.2个百分点; 劣V类水质湖泊(水库)占0.4%, 比2021年下降0.5个百分点。主要污染指标为总磷、化学需氧量和高锰酸盐指数[3]。

2.3. 地表水污染现状

2022年全国生态环境质量继续保持改善态势, 但改善的基础还不稳固, 持续改善的难度明显加大, 生态环境质量由量变到质变的拐点尚未出现, 水生态环境不平衡不协调问题依然突出, 尤其是部分区域汛期污染问题突出, 降雨时氨氮、总磷等主要污染物浓度都快达到劣V类, 黑臭水体从根本上消除难度还比较大, 一些重点湖泊的蓝藻水华仍处于高发态势, 入海河流断面总氮浓度同比上升8.9%, 局部近岸海域污染依然存在。

农村水污染问题是环境保护领域中长期存在的难题, 且呈现恶化趋势, 主要表现为影响范围广、程度深等特点。农业区过度使用农药、薄膜、化肥等, 导致水体中重金属、有机物、营养盐的含量升高, 此外, 城市化进程的加快, 导致许多未经处理的城镇生活污水和工业废水直接排至农村地区水环境中, 造成农村地区许多地表水体的水质污染严重, 水生态亦受到了较为严重的破坏[4]。

2.4. 地表水中污染物的分类

对水体中污染物的分类有很多依据, 本文根据污染物是否有毒进行分类。

地表水体中无毒的污染物一般包括固体污染物、蛋白质、脂肪、氨基酸及酸碱盐等无机物。它们虽然无毒性, 但如果在水中的含量过高, 便会对人类生活和生态系统产生不良影响。

地表水体中的有毒污染物又可以分为有机有毒物质、无机有毒物质、放射性物质和生物污染物。具体的分类情况如表1所示:

Table 1. The classification of toxic pollutants in the surface water body
表1. 地表水体中有毒污染物的分类

有毒污染物种类	污染物
有机有毒污染物	酚、石油类(烷烃、环烷烃、芳香烃)、苯、硝基物、有机农药、多氯联苯、多环芳烃(PAHs)、合成洗涤剂等
无机有毒污染物	重金属如: 汞(Hg)、铅(Pb)、镉(Cd)等 非金属无机毒性物质如氰化物(CN)、砷(As)等
生物污染物	病原菌、炭疽菌、病毒及寄生性虫卵等
放射性污染物	α 、 β 、 γ 等射线

2.5. 地表水中污染物的来源

地表水中污染的来源可分为自然污染和人为污染两类。自然污染对水体的污染影响比人为污染小的多。人为污染的产生频率高、数量大、种类多、危害深。随着工农业生产的发展,城镇的增加和扩大,城市生活污水及工农业废水的大量排放造成了水体污染;人类对大气和土壤的污染也会导致水污染,因为经过降水和径流过程,污染物最终还是会进入水体;此外,石油和其他工业废水进入海洋也会造成污染。

工业废水是导致我国地表水污染的最主要原因之一。其中化工行业对水资源的污染情况可从调查中看到,如表2所示:

Table 2. Chemical industry wastewater and the main source of wastewater
表2. 化工行业主要废水和废水的主要来源

废水名称	废水主要来源
含氰废水	合成氨厂、有机玻璃厂、丙烯腈厂
含酚废水	有机合成厂、酚醛树脂厂、合成材料厂、农药厂
含硫废水	硫酸厂、有机原料厂、合成材料厂、染酸厂
含磷废水	黄磷厂、磷肥厂、农药厂
含重金属废水	无机盐厂、颜料厂、染料厂
含有机氯化物废水	氧氯丙烷厂、环氧树脂厂、农药厂、氯丁橡胶厂
含硝基苯废水	染料厂、有机材料厂、农药厂
含油废水	涂料厂、有机原料
含酸废水	制酸厂、染料厂、农药厂、钛白粉厂

地表水中重金属污染物铬的来源

近年来,随着人类开发自然和近代技术的发展,提炼和使用过渡元素日益广泛,物质文明和应用工业的发展,使得电镀、制革、颜料化工、冶金、耐火材料等技术成为现代工业的重要环节,其重要性日益提高。这些技术在极大丰富人们的物质生活的时候,也给环境带来了污染。

冶金工业、金属加工电镀、制革、颜料、纺织品生产、印染以及化工等行业排放的污水中都不可避免的含有铬, 这些废水的排放可造成水体和土壤的污染, 直接影响人类饮用水的卫生状况。据不完全统计就电镀废水而言, 全国电镀厂约一万多家, 每年排放出的含铬废水达 40 亿 m^3 , 给环境带来的影响可想而知。WHO 所规定的饮用水中 Cr(VI)的含量标准为 1~2 $\mu\text{mol/L}$, 环境中的铬只有在严重污染下, 才会显著增高。国内有不少地方的饮用水由于受到工业废水的污染或因地质背景所致, 生活饮用水中 Cr(VI)含量严重超标。铬对人类的威胁在于它不能被微生物分解, 且能通过食物链在生物体内富集[5]。

2.6. 地表水中铬污染的危害

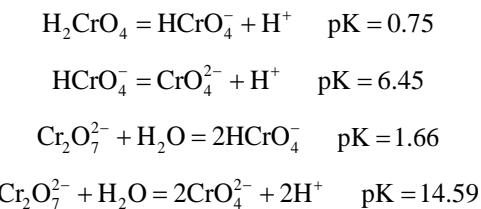
在没有人为污染的情况下, 水体中重金属污染物铬的含量取决于水、土壤、岩石的相互作用。其值一般很低, 不会对人体造成危害, 而且微量元素铬对人体也有着重要作用, 铬在生理状态可与-OH 形成的配位复合物而避免沉积; 作为胰岛素的一种协同激素(Cohormone), 铬能协助或增强胰岛素在体内、外的作用, 铬的这种生物学作用可能影响体内所有依赖胰岛素的系统, 包括糖、脂和蛋白质代谢。铬一方面是人体内糖和脂肪代谢的必需元素, 人体缺乏铬将使人的粥状动脉硬化症, 另一方面由于环境铬污染, 高浓度铬将对人体和动物产生严重危害。

铬在水中常随酸碱和氧化还原条件的变化而以六价铬(Cr^{6+})和三价铬(Cr^{3+})的形态存在。 Cr^{3+} 是最稳定的氧化态, 在胃肠道不易吸收, 在皮肤表层与蛋白质结合为稳定络合物, 毒性不大, 而 Cr^{6+} 的毒性比 Cr^{3+} 大 100 倍。六价铬对呼吸系统、皮肤、组织会造成损伤。Cr(VI)能导致呼吸道疾病、肠胃病变、皮肤损伤等。呼吸道吸收 Cr(VI)能使鼻腔黏膜溃疡, 损坏中枢神经, 有致癌的作用等, 而且有较长的潜伏期[6]。近几年, 大量流行病学、职业危害调查和动物实验都证明六价铬可诱发支气管肺癌, 在铬污染的环境中肺癌的发病率会明显增加。为此, 国际癌症研究机构和美国政府工业卫生专家协会都已确定铬具有致癌性, 并将铬定为 1 级致癌性物质[7]。

2.7. 地表水中铬的存在及迁移形式

重金属在水体中的迁移转化过程几乎包含水体中各种已知的物理、化学及生物过程。在环境中常见的铬的形态有三价和六价。Cr(III)有形成配合物的强烈倾向, 能与氨、尿素、乙二胺、卤素、有机酸等形成配合物, 这些配合物能被水体的颗粒物吸附, 最后沉降与底泥中。在中性或碱性条件下, 三价铬主要形成氢氧化铬或水合的氢氧化铬沉淀。pH 低于 5.0 时, 水配合物是很稳定的。pH 在 9.0 时, 能生成带电荷的羟基配合物。在天然水体的 pH 范围内, 很少存在可溶性的三价铬。

Cr(VI)以含氧酸根阴离子形式存在, 不与阳离子配合。因此, 在天然水体中六价铬远比三价铬活泼。六价铬在水中的主要形态有 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} , 它们之间存在一定的酸碱平衡:



水体中常见的氧化剂, 如溶解氧、二氧化锰等, 能将 Cr(III)氧化为 Cr(VI)。常见的还原剂有 Fe^{2+} 、可溶性硫化物和有机物等, 对 Cr(VI)有还原作用。天然水体中的 Cr(VI)转化为 Cr(III)的速度都比较慢, 而在有机物的作用下, Cr(VI)转化为 Cr(III)是主要过程, 所以造成水体污染的 Cr 主要是 Cr(III)。Cr(III)主要以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀或吸附沉降于底泥[8]。

2.8. 含铬污水的处理方法

污水处理过程是利用物理、化学、生物方法或几种方法配合使用以分离并除去废水中有害物质, 或将有害物质转化为无害和稳定的物质, 从而使污水得到净化的过程。传统的含铬废水治理工艺主要有两种: 一是改变铬在水中的存在形态, 使溶解性的金属转变为不溶解或难溶解的金属化合物, 从废水中除去, 如化学法、电化学还原法、电解法等; 二是不改变铬的存在形态, 将铬从废水中清除, 如离子交换法, 活性炭吸附法等。

现在含铬废水的治理方法有很多, 按其作用原理, 可简单分为物理方法、化学方法、物理化学方法、生物方法四类。下面就简要介绍一下几种含铬废水的处理方法:

2.8.1. 物理方法

物理法主要是通过物理或机械作用除去废水中的不溶解的悬浮固体, 主要处理方法有: 过滤、沉淀、离心分离、气浮等。但在处理含铬废水的时候, 物理方法只是作为其他处理方法中的一个环节, 很少单独使用。

气浮法

气浮法处理含铬废水是化学还原法在固液分离技术上的发展。溶气气浮法是一种使空气在一定压力下溶于水中并达到饱和状态, 然后再使废水压力突然降低, 这时溶解于水中的空气, 便以微小气泡的形式从水中逸出, 以进行气浮的废水处理方法。

目前, 气浮法主要应用于电镀含铬废水的处理。其中硫酸亚铁还原气浮法的作用原理是在酸性的条件下, 利用 Fe(OH)_3 凝胶体的强吸附能力, 吸附废水中的 Cr(OH)_3 , 并在碱性条件下产生絮凝体, 然后由无数微细气泡作用使絮凝体浮出水面, 水质变清。如果用 Na_2SO_3 作还原剂, 可投加阳离子型高分子絮凝剂起架桥作用, 形成大的矾花上浮。

气浮法适应性强, 不仅可以处理含铬废水, 还可以处理混合废水, 也可除去水中的重金属氧化物、悬浮物、乳化油、表面活性剂等。此法具有处理量大, 处理速度快、占地面积小、产生污泥量小等特点[9]。

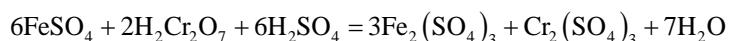
2.8.2. 化学方法

化学方法主要是通过氧化还原反应, 使含铬废水中毒性最大的 Cr^{6+} 还原成低毒的 Cr^{3+} 再以 Cr(OH)_3 沉淀的形式将铬分离除去, 该法又可分为中和法、还原法、沉淀法等。其中比较常用的是还原和沉淀相结合的还原沉淀法。也就是向废水中投加某种化学物质, 使之与废水中的溶解物质发生互换反应, 生成难溶沉淀物, 从而降低水中污染物含量。具体是利用硫酸亚铁、亚硫酸盐、二氧化硫等还原剂将废水中六价铬还原成三价铬离子, 加碱调整 pH 值, 使三价铬形成铬沉淀除去[10]。主要的实施方法有硫酸亚铁还原法、钡盐沉淀法、铁氧体法等。

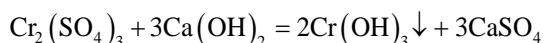
1) 硫酸亚铁——石灰法

FeSO_4 ——石灰法处理含铬废水是一种成熟的方法, 适用于含铬浓度大的废水。其反应原理为:

a) 酸化还原($\text{pH} = 2.0\sim 3.0$)



b) 碱化沉淀($\text{pH} = 8.5\sim 9.0$)

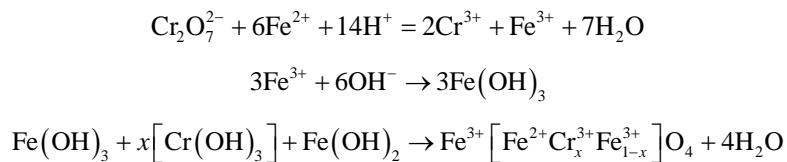


此法在治理含六价铬废水中, 有药剂来源容易, 操作简单, 工艺成熟的特点, 在国内外应用广泛,

而且治理后水中含 Cr^{3+} , 浓度可降到 1.0 mg/L 左右, 达到排放标准。其缺点是占地面积大, 污泥体积大, 出水色度高, 适用于小厂[11]。

2) 铁氧体法

铁氧体沉淀法是在硫酸亚铁法的基础上发展的一种方法。其过程主要是: 在含铬废水中, 投加 FeSO_4 , 使 $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, 再加碱, 通空气, 加热至 60°C~80°C, 较长时间曝气充氧后, 使 Cr^{3+} 成为铁氧体的组成部分, 并转化成类似尖晶石结构的铁氧体晶体而沉淀。铁氧体沉淀法处理含铬废水一般有三个过程, 即还原反应、共沉淀和生成铁氧体。主要反应式如下:

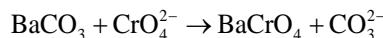


该方法具有出水水质好、沉渣容易分离、设备较简单等优点。但是也存在不能单独回收有用金属, 需耗亚铁、碱与热能, 处理成本较高。同时出水中硫酸铁的含量高等缺点。铁氧体法除了应用于含铬废水处理, 还可以用于含汞以及多种金属离子电镀混合废水的处理[12]。

3) 钡盐沉淀法

钡盐法是利用置换反应原理, 用碳酸钡等钡盐与废水中的铬酸作用, 形成铬酸钡沉淀下来, 再利用石膏过滤, 将残留的钡离子去除, 并采用聚氯乙烯微孔塑料管, 去除硫酸钡沉淀。

这种方法处理的对象只限于六价铬, 投加的沉淀剂有氯化钡、硫化钡和碳酸钡等。采用这种方法除铬主要利用所投加的固相钡盐与废水中的铬酸接触反应, 形成溶度积比所加的钡盐溶度积更小得多的铬酸钡, 以除去废水中的六价铬。



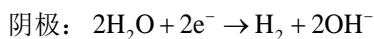
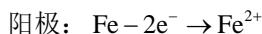
该方法的优点是处理后水清澈透明, 工艺简单, 可用于生产; 其缺点钡盐的来源少, 过滤用的微孔塑料管容易阻塞, 清洗不便, 处理工艺流程较为复杂, 引进二次污染物钡离子。

2.8.3. 物理化学方法

物理化学法是通过物理和化学的综合作用使废水得到净化的方法。主要处理方法有: 电解法、吸附法、离子交换法、膜分离技术等。

1) 电解法

电解还原处理含铬废水是利用铁作阳极, 在电解过程中生成 Fe^{2+} , 在酸性条件下亚铁离子将 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} , 同时阴极板上析出氢气, 使废水 pH 值逐步上升, 最后呈中性, 此时 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 都以氢氧化物沉淀析出。其电极反应式如下:



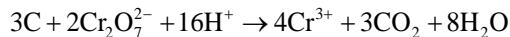
其处理过程大致如下: 含铬废水首先经过格栅去除较大颗粒的悬浮物后自流至调节池, 均衡水量水质, 然后由泵提升至电解槽电解, 在电解过程中阳极铁板溶解成亚铁离子, 在酸性条件下亚铁离子将六价铬离子还原成三价铬离子, 同时由于阴极板上析出氢气, 使废水 pH 值逐步上升, 最后呈中性。此时 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 都以氢氧化物沉淀析出, 电解后的出水首先经过初沉池, 然后连续通过(废水自上而下)两级沉淀过滤池。

电解法处理含铬废水操作简单, 处理效果稳定, 六价铬可降至 0.1 mg/L 以下。在原水含铬浓度 ≤ 100 mg/L 时, 电解法的处理费用不比化学还原法高。缺点是耗电多, 需耗大量的铁板, 出水水质差, 并产生

大量难以处理的污泥。在投入使用过程中应注意几个方面: a) 极板在电解过程中会溶解, 极板损耗大, 需要定期更换极板; b) 在酸性条件下, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 会被重新溶解; c) 沉淀过滤池内的填料含有重金属, 必须定期处理, 采取适当措施, 否则会引起二次污染。由此可见, 对处理设施加强管理非常重要[13]。

2) 吸附法

吸附法处理废水就是利用多孔性吸附剂吸附废水中一种或几种溶质, 使废水得到净化, 常用的吸附剂有活性炭[14]。吸附炭是由碳元素组成的多孔物质, 是一种优良吸附剂, 镀铬废水中 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 能被活性炭吸附。若 pH 值 3.5~4.5 时, 对 Cr^{6+} 的吸附最有利, 当 pH 值 <2 时, 活性炭不再以弱酸性条件下的吸附剂出现, 而显示出它的还原性, 其反应:



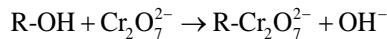
此外, 膨润土具有较强的吸附性能和离子交换性能, 治理含铬废水的效果也

较好。在 Cr^{3+} 浓度较低时(20 mg/L), 效率可达 90%。近年来国外开始研究一些天然的吸附剂, 如玉米棒子、椰子壳、棕榈纤维, 还有使用微生物和塘沟污泥中的腐殖质对含铬废水进行吸附处理。试验证明, 玉米棒子能有效地去除废水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$, 是一种较好的吸附材料, 在吸附过程中, 把 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原成 $\text{Cr}(\text{III})$ 并吸附大量的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 。椰子壳和棕榈纤维经过加热干化后, 粉碎至尺寸为 0.30 mm 左右, 酸碱溶液活化, 有较强的吸附能力。其吸附机理:

在酸性条件下活性炭吸附:



在碱性条件下进行离子交换:

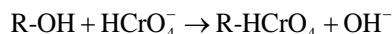


在微酸性环境中, 生物膜中的微生物把 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原成 $\text{Cr}(\text{III})$, 并对 $\text{Cr}(\text{III})$ 进行离子交换[15]。利用吸附剂的吸附作用处理含铬废水是研究的热点, 常用的吸附剂有活性炭。粉煤灰、膨润土、沸石、农业废弃物。该法具有操作简单、处理效果好、成本低等特点[16], 传统的吸附剂吸附容量低、吸附速率慢, 吸附效果取决于吸附剂的选择。

3) 离子交换法

离子交换法是利用离子交换剂分离废水中有害物质的方法, 含重金属废水通过交换剂时, 交换器上的离子同水中的金属离子进行交换, 达到去除水中金属离子的目的。

离子交换法处理含铬废水即将含 Cr^{6+} 的污水流经阴离子交换树脂以进行分离。树脂上的阴离子主要与废水中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等发生交换, 从而达到净化含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 废水之目的。离子交换树脂法处理电镀废水, 出水水质好, 进行交换后留在树脂上的 HCrO_4 用 NaOH 溶液淋洗后, 可以重新进入溶液而被回收, 同时树脂也得到再生, 可重复利用便于实现自动化。



刘建等用离子交换蒸浓法处理电镀含铬废水, 通过该工艺流程 3 个月的运行表明, 经该流程处理后的废水, 各种污染物指标均符合国家排放标准, 回收铬酸的质量能满足电镀工艺要求, 实现了铬酐闭路循环利用, 减少了 $\text{Cr}(\text{VI})$ 对环境的污染。

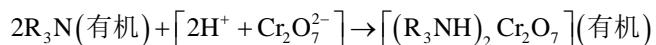
该法的缺点是树脂易被氧化和污染, 对预处理要求较高。因此在推广上受到了一定的限制[17]。

4) 膜分离技术

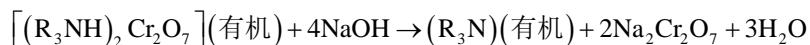
膜分离法以选择性透过膜为分离介质, 以压力为驱动力, 废水流经膜面的时候, 废水中的污染物被

截留, 而水透过膜, 以达到分离、除去有害组分的目的。目前, 工业上应用的较为成熟的工艺为电渗析(ED)、反渗透(RO)、超滤(UF)、纳滤(NF)。

液膜能浓缩金属离子主要依靠载体的作用, 膜相中的离子载体在一定 pH 值下能与水中金属离子起化学反应形成络合物或聚合物, 这种载体起了“离子泵”、的作用, 不断将金属离子从低浓度区向高浓度区输送, 其能量来自另一离子(如氢离子)的同向或逆向迁移, 对于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HgCl_4^{2-} 等阴离子是同向迁移, Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 是逆向迁移, 处理含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 废水的载体为三辛胺, 接受相为 NaOH , 在稀溶液一边界面上:



在浓溶液一边界面上:



电渗析法是在直流电场作用下, 以电位差为推动力, 利用离子交换膜的选择透过性, 从而使废水得到净化[18]。该法是研究开发最成熟的膜技术之一。反渗透法是在一定的外加压力下, 通过溶剂的扩散, 从而实现分离[19]。

目前, 膜处理技术已广泛应用于生活污水、油田采出水、造纸废水、纺织印染废水的处理, 以废水回用和物质回收为目的的膜技术作为一种新型的高功效的水处理技术已经受到各国水处理者的普遍重视。

2.8.4. 生物修复方法

生物修复法是利用生物的降解、转化、吸收功能达到降低环境中的有毒污染物的含量的目的。生物修复可分为植物修复和微生物修复。其中植物修复法是使植物吸收有毒污染物, 然后通过蒸发作用将污染物释放到大气中, 或将植物进行收割再进行进一步无害化处理[20]。微生物修复是指微生物在适宜环境条件下, 利用其生命代谢活动, 将高毒的六价铬转化为低毒的三价铬的过程, 从而部分或者完全修复被污染环境[21]。微生物处理铬污染又可分为吸附作用和氧化还原作用, 根据菌种和处理条件的不同, 有可能只发生吸附作用, 有可能只发生氧化还原作用, 有可能既发生吸附作用又发生氧化还原作用, 铬胁迫下微生物的基因表达等也会发生相应的变化[22]。

近年来, 随着耐重金属毒性微生物的研究进展, 采用生物技术处理污水的技术也日渐成熟, 由于其投资小、运行费用低、无二次污染等优点, 逐步成为对含铬废水废渣均适用的廉价、方便而又彻底的治理方法, 使得越来越多的研究人员将注意力从传统的化学、物理方法转向生物法。目前主要的处理方法有: 生物絮凝法、生物化学法、生物吸附法、植物修复法等。

1) 生物絮凝法

生物絮凝法是利用微生物或微生物产生的代谢物进行絮凝沉淀的一种方法。微生物絮凝剂是一类由微生物产生并分泌到细胞外, 具有絮凝活性的代谢物。一般由多糖、蛋白质、DNA、纤维素、糖蛋白、聚氨基酸等高分子物质构成, 分子中含有多种官能团, 能使水中胶体悬浮物相互凝聚沉淀。

由于多数微生物具有一定的线性结构, 有的表面具有较高电荷或较强的亲水性, 能与颗粒通过各种作用相结合, 起到很好的絮凝效果。程永华等人研究表明, 在强酸性条件下, 壳聚糖对 Cr^{6+} 的吸附速度较快, 对 Cr^{3+} 的吸附速度较慢; 而在弱酸性条件下, 壳聚糖对 Cr^{3+} 的吸附有利。研究表明, 与活性淤泥混合的生物处理方法, 能有效除去 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 。

应用生物絮凝法处理废水安全方便、不产生二次污染、絮凝效果好, 且微生物生长快、易于实现工业化。此外微生物可以通过遗传工程、驯化或改变本体结构和特性, 构造出具有特殊功能的菌株, 因而

微生物絮凝法具有广阔的应用前景。

2) 生物化学法

生物化学法指通过微生物处理含重金属废水, 将水中重金属离子转化为不溶性沉淀物去除的方法。硫酸盐生物还原法就是一种典型的微生物处理法。该法是在厌氧条件下硫酸盐还原菌通过异化的硫酸盐还原作用, 将硫酸盐还原成 H_2S , 废水中的 Cr^{6+} 和 H_2S 反应生成溶解度很低的金属硫化物沉淀而被去除。有关研究表明, 生物化学法处理含 Cr^{6+} 浓度为 30~40 mg/L 的废水去除率 99.67%~99.97%。

3) 生物吸附法

生物吸附法是一种利用廉价的生物细胞通过物理化学机制(吸附或离子交换)分离有毒重金属的方法, 它是利用生物体本身的化学结构或成分特性来吸附溶于水中的金属离子, 再通过沉淀去除金属离子的方法。

生物吸附是对于经过一系列生物化学作用使重金属离子被微生物细胞吸附的概括, 这些作用包括络合、螯合、离子交换、吸附等。这些微生物从溶液中分离金属离子的机理有胞外富集、沉淀、细胞表面吸附或络合、胞内富集, 其中细胞表面吸附或络合对死活微生物都存在, 而胞内和胞外的大量富集则往往要求微生物具有活性。如利用胞外聚合物可分离 Cr^{6+} , 有些细菌在生长过程中释放的蛋白质, 能使溶液中可溶性的 Cr^{6+} 化为沉淀物而去除。生物吸附剂具有来源广、价格低、吸附能力强、易于分离回收重金属等特点, 已经被广泛应用[23]。

4) 植物修复法

植物修复法是近年来大力推广的新治理方法, 是指利用某些植物通过吸收、富集等作用降低土壤或地表水的重金属含量, 以达到治理污染、修复环境的目的, 是利用生态工程治理环境的一种有效方法, 是生物技术处理的一种延伸。

利用植物处理重金属, 主要有 3 个阶段: 第一阶段利用金属积累植物或超积累植物从废水中吸取、沉淀或富集有毒金属; 第二阶段利用金属积累植物或超积累植物降低有毒金属活性, 从而可减少重金属被淋滤到地下或通过空气载体扩散; 最后利用金属积累植物或超积累植物将土壤中或水中的重金属萃取出来, 富集并输送到植物根部可收割部分和植物地上枝条部分。通过收获或移去已积累和富集了重金属植物的枝条, 降低土壤或水体中的重金属浓度。

在植物修复技术中能利用的植物有藻类、草本植物、木本植物等。水仙就可以起到吸收富集 Cr^{6+} 作用[24]。但植物对水体的净化作用只能在一定的铬含量水平范围内才能充分发挥。若铬超过一定的含量因植物自身受毒害而限制其生长甚至死亡, 植物对铬的净化能力即迅速消失。

2.8.5. 其他

1) 逆流漂洗 - 离子交换 - 蒸发浓缩

逆流漂洗 - 离子交换 - 蒸发浓缩是继“逆流漂洗 - 蒸发浓缩”法后发展起来的一种新的组合工艺, 为离子交换法处理含铬废水开辟一条新途径。它是在镀槽后面设二级回收站, 再加上若干级漂洗槽, 二个回收槽之间构成一个逆流漂洗系统, 第一级回收槽浓液经蒸发器浓缩后回用; 在漂洗槽之间又构成另一个逆流漂洗系统, 第一漂洗槽中比较浓的废水并不流向第二回收槽, 而是连续溢流排入离子交换处理系统处理。针对升膜式钛质膜蒸发器能耗较大, 近几年来相继研制成功了 CD-80 型大气蒸发器, WGC 性能蒸发器等新型减压蒸发设备, 大大节省了能耗。因此, 电镀界也普遍认为组合工艺是处理含铬废水较理想的工艺之一, 在资源回收和闭路循环方面发挥了主导作用[25]。

2) 固定床电极法

固定床电极法是采用双极性颗粒固定床电极处理六价铬液的一种方法, 即利用半导体颗粒群在直流

电作用下使每个颗粒带正负二个极性的特点, 使 Cr^{6+} 在颗粒的阴极部位产生氢氧化铬沉淀, 从而达到分离。一般以活性炭为半导体颗粒, 分为间歇处理和连续处理两种方式。该法具有不受初始浓度限制, 设备简单, 投资省, 处理过程中不需要添加任何化学药品处理剂等优点[26]。

3) 光催化技术

光催化处理技术具有选择性小、处理效率高、降解产物彻底、无二次污染等特点。光催化的核心是光催化剂, 常用的有 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 SrTiO_3 、 SnO_2 和 Fe_2O_3 。其中 TiO_2 具有化学稳定性好、无毒、兼具氧化和还原作用等诸多特点。 TiO_2 : 在受到一定能量的光照时会发生电子跃迁, 产生电子-空穴对。

光生电子可以直接还原电镀废水中的金属离子, 而空穴能将水分子氧化成具有强氧化性的 OH 自由基, 从而把很多难降解的有机物氧化成为 CO_2 、 H_2O 等无机物, 被认为是最有前途、最有效的水处理方法之一。

光催化技术在实际应用中受到了很多的限制, 如重金属离子在光催化剂表面的吸附率低, 催化剂的载体不成熟, 遇到色度大的废水时处理效果大幅下降, 等等。不过光催化技术作为高效、节能、清洁的处理技术, 将会有很大的应用前景。

3. 小结

在实际应用中选择处理方法时, 应充分考虑各种方法的优缺点, 同时根据实际技术水平和生产状况, 在不同的条件下对技术和经济进行比较(表 3), 必要时可以采取几种工艺的组合, 从而确定最佳处理及回收方案。重金属具有重大的回收价值且毒性大, 在处理过程中应注重回收利用, 尽可能减少排放。基于化学沉淀法污泥产量大, 电化学法能耗高, 膜分离技术的膜组件造价高且易受污染等诸多问题, 就现有废水处理技术而言, 应从节能、高效、无二次污染等方向改进, 结合材料学、生物学等学科, 开发出更适合处理含铬废水的新型材料。

Table 3. Comparison of commonly used treatment methods for chromium containing wastewater
表 3. 常用含铬污水的处理方法对比

序号	处理方法	处理对象	优点	缺点
1	气浮法	含铬废水, 还可以处理混合废水, 也可除去水中的重金属氧化物、悬浮物、乳化油、表面活性剂。	处理量大, 处理速度快、占地面积小、产生污泥量小	耗电多, 废水悬浮物浓度高时, 减压释放器容易堵塞, 管理复杂。
2	硫酸亚铁——石灰法	含铬浓度大的废水	药剂来源容易, 操作简单, 工艺成熟	占地面积大, 污泥体积大, 出水色度高, 适用于小厂
3	铁氧体法	含铬废水处理, 还可以用于含汞以及多种金属离子电镀混合废水的处理	出水水质好、沉渣容易分离、设备较简单	不能单独回收有用金属, 需耗亚铁、碱与热能, 处理成本较高
4	钡盐法	处理的对象只限于六价铬	处理后水清澈透明, 工艺简单, 可用于生产	钡盐的来源少, 过滤用的微孔塑料管容易阻塞, 处理工艺流程较为复杂, 引进二次污染物钡离子。
5	电解法	含铬废水	操作简单, 处理效果稳定	耗电多, 需耗大量的铁板, 出水水质差, 并产生大量难以处理的污泥
6	吸附法	含铬废水	操作简单、处理效果好、成本低。	传统的吸附剂吸附容量低、吸附速率慢, 吸附效果取决于吸附剂的选择。

Continued

7	离子交换法	电镀含铬废水	出水水质好, 进行交换后留在树脂上的 $HCrO_4$ 用 $NaOH$ 溶液淋洗后, 可以重新进入溶液而被回收, 同时树脂也得到再生, 可重复利用便于实现自动化。	树脂易被氧化和污染, 对预处理要求较高
8	膜分离技术	含铬废水	分离效率高、无二次污染、自动化程度高。	能耗较高, 膜造价高, 易受污染。
9	生物修复方法	低浓度电镀废水	投资小、修复效率高、过程安全、无二次污染。	生物絮凝法絮凝剂不宜保存, 生产成本高。

经济的快速发展, 使环境问题越来越突出, 人们对环境的保护意识也不断增强, 环境保护治标更要治本, 应控制污染源, 尽量改革和完善工艺, 把含铬废水的危害消灭在生产源头, 使污染控制贯穿于整个生产过程, 而不是单纯的末端处理措施, 只有使生产环保一体化, 才能达到经济社会的可持续发展。

参考文献

- [1] 王晓昌, 张荔, 袁宏林. 水资源利用与保护[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 15-210.
- [2] 中华人民共和国水利部. 中国水资源公报[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2022: 8-10.
- [3] 中华人民共和国生态环境部. 中国生态环境状况公报[R]. 2022: 26-46.
- [4] 刘玉灿, 田一, 苏庆亮, 赵林, 王青云, 张亮, 张坤. 我国地表水污染现状与防治策略探索[J]. 净水技术, 2021, 40(11): 62-70.
- [5] 胡涛, 李亚云. 含铬废水的治理研究[J]. 污染防治技术, 2005, 18(4): 5-7.
- [6] 王麟生, 乐美卿, 张太森. 环境化学导论[M]. 第二版. 上海: 华东师范大学出版社, 2008: 121-122.
- [7] 严丽, 刘慧颖. 几种常见金属污染环境对人体危害的简介[J]. 黑龙江冶金, 2004(4): 45-46.
- [8] 江澜, 王小兰. 铬的生物作用及污染治理[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2004, 21(4): 325-328.
- [9] 刘婉, 李泽琴. 水中铬污染治理的研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2007, 14(9): 5-8.
- [10] 周青龄, 桂双林, 吴菲. 含铬废水处理技术现状及展望[J]. 能源研究与管理, 2010(2): 9-33.
- [11] 牛晓霞. 含铬废水的处理方法综述[J]. 洛阳大学学报, 1999, 14(4): 41-43.
- [12] 汤荣年, 康思琦, 尹庚明, 等. 电镀废水综合治理新工艺研究[J]. 五邑大学学报(自然科学版), 2002, 16(4): 39-42.
- [13] 牟秀波, 李双波. 电镀含铬废水治理技术的现状及展望[J]. 科技经济市场, 2010(10): 5-7.
- [14] 易清风, 李东艳. 环境电化学研究方法[M]. 北京: 科技出版社, 2006: 2-7.
- [15] 涂传青, 胡勇有. 镀铬废水治理、资源回用技术及进展[J]. 电镀与环保, 1999, 19(3): 28-30.
- [16] 万只鹏. 含铬废水处理技术研究进展[J]. 山东化工, 2019, 48(12): 58-59.
- [17] Vivaraghavan, T. (1991) Use of Peat in Pollution Control. *International Journal of Environmental Studies*, **37**, 166-280. <https://doi.org/10.1080/00207239108710627>
- [18] Yang, X.J., Fane, A.G. and MacNaughton, S. (2001) Removal and Recovery of Heavy Metal from Wastewaters by Supported Liquid Membranes. *Water Science and Technology*, **43**, 341-348. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0109>
- [19] Ozaki, H., Sharma, K. and Saktaywin, W. (2002) Performance of an Ultra-Low-Pressure Reverse Osmosis Membrane (UIPROM) for Separating Heavy Metal: Effects of Interference Parameters. *Desalination*, **144**, 287-294. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00329-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00329-6)
- [20] 刘仕业, 岳昌盛, 张梅, 等. 铬污染毒性土壤清洁修复研究进展与综合评价[J]. 工程科学学报, 2018, 40(11): 1275-1287.
- [21] 张敏, 范春, 赵冉. 微生物修复环境铬污染机制的研究进展[J]. 吉林大学学报(医学版), 2020, 46(6): 1338-1344.

-
- [22] 莫槟华, 黄慧敏, 刘素婷, 等. 微生物治理铬污染的研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(7): 140-141.
 - [23] Sreckroshnan, T.R. (1994) Heavy Metal Leaching from Sewage: A Techno-Economic Evaluation of the Process Options. *Environmental Technology*, **15**, 531-543. <https://doi.org/10.1080/09593339409385459>
 - [24] 谢瑞文. 含铬电镀废水处理研究进展[J]. 生态科学, 2006, 25(3): 285-288.
 - [25] 孙春文, 王晓娟. 含铬废水处理工艺与综合利用[J]. 辽宁化工, 1999, 28(5): 257-258.
 - [26] 王娟娟, 马晓燕, 刘海林, 等. 废铬治理技术研究进展[J]. 西部皮革, 2003(10): 43.