

# 处理含重金属离子有机废水的研究

李天成, 曹宏斌, 李鑫钢, 黄国强, 王宇新

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 揭示了含重金属离子有机废水的严重危害性, 介绍了治理这类废水的传统工艺及当前主流的电解和生物膜处理技术。另外, 针对其各自缺陷, 提出了电解-生物膜耦合工艺, 旨在通过实验研究工作, 了解生物电现象的本质, 并开发新型、高效废水处理工艺。

**关键词:** 电解; 活性污泥; 生物膜; 复合工艺; 金属离子活性态

**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2002)04-0369-03

## Treatment of Organic Wastewater Containing Heavy Metal Ions

Li Tian-cheng, CAO Hong-bin, LI Xin-gang, HUANG Guo-qiang, WANG Yu-xin

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The serious pollution of heavy metals in wastewater is evaluated in the present study, either traditional or current treating processes of organic wastewater containing heavy metals is introduced in the present study. To remove heavy metals from polluted wastewater, the priority was laid on electrolysis and biofilm processes. In addition, in order to overcome disadvantages, we described a novel disposing method—electrolysis - biofilm synthetic process although more research works must be done on this new idea.

**Keywords:** electrolysis; active sludge; biofilm; synthesis process; metal ions activity

含重金属离子的有机废水主要来源于工业鞣革、颜料生产、家电、汽车外壳电泳磷化、电镀和一些固体废渣洗涤过程等, 其共同特征是富含各种重金属离子, 还存在多种有机污染物, BOD、COD 值严重偏高, 一旦排放到自然环境中, 将极大地破坏生态平衡系统。为保证我国经济可持续发展, 同时创造一个美好生存环境, 很有必要研究开发新型处理工艺, 以有效治理之。

## 1 处理含重金属离子有机废水研究进展

### 1.1 传统处理工艺及其缺陷

对于含重金属离子的有机废水, 传统处理工艺一般分两步进行:

首先去除重金属离子, 主要有三种途径: 投加化学药剂使其沉淀; 采用气浮技术, 实现与水相分离; 物理吸附(如壳聚糖、接枝淀粉、沸石、硅藻土等), 去除重金属离子。随后利用微生物(如活性污泥法、生物膜法等)降解废水中的有机物质。

不难发现, 传统处理方法有两个缺陷: (1) 预处理时加入化学试剂, 既增加处理费用, 又造成二次污染; 采用气浮技术, 需要通入大量空气, 故设备投资和操作费用都大大增加; 采用物

理吸附法, 须定期更换吸附剂, 并存在如何回收重金属离子等问题; (2) 去除重金属离子和降解有机物分两步进行, 需由两个处理装置来完成, 设备投资相对较高, 操作费用也会增加。

从技术可行性和经济高效性角度出发, 研究开发一种低污染、低投资的新型处理工艺显得尤为重要。

### 1.2 电解法

近年来, 电化学法处理废水已成为研究热点之一。电解法作为一种较为成熟的水处理技术, 以往多用于处理含氰、含铬的电镀废水。目前, 已广泛用于处理印染废水、制药废水、造纸黑液等。在水处理研究中一个电解槽兼有氧化、还原、凝聚及上浮等多方面的功能<sup>[1]</sup>。其优点在于: (1) 具有多种功能, 便于综合处理。除用于电化学氧化或还原使毒物转化外, 尚用于悬浮或胶体物系相分离; (2) 电化学方法可与生物学方法结合成生物电化学方法<sup>[2]</sup>; (3) 电化学反应以电子作为反应剂可避免产生二次污染物; (4) 设备相对简单, 易于自动控制。

近年来, 随着有机电化学的深入研究, 已证实不少有机化合物的氧化还原、加成和分解反应都可在电极上进行, 使其在处理有机废水方面的研究有可能向前迈进一大步<sup>[3]</sup>。

直接的电化学还原法已试用于含卤素有机物的废水处理, 属于电化学卤化反应; 而直接的电化学氧化法已被成功地应用于纺织和印染废水的处理<sup>[4]</sup>。根据废水处理的目的不同, 有机物的电解氧化反应一般分两种情形研究: (1) 电化学转化, 即把有毒物质转变为无毒物质, 或把非生物相容的有机物转化为生

物相容的有机物,以便进一步实施生物处理;(2)电化学燃烧,即直接将有机物深度氧化为 $\text{CO}_2$ 。

电化学间接转化法是指利用电化学反应产生的氧化还原剂 $M$ ,使污染物转化为无害物质的方法。这时, $M$ 是污染物与电极交换电子的中介体<sup>[4]</sup>。许多学者探讨了电化学法去除重金属离子的可行性。Armstrong等<sup>[6]</sup>研究表明,三十多种金属离子可从水溶液中电沉积到阴极上,包括贵金属和重金属。

电解法处理含氧化铜的低浓度漂洗废水研究表明<sup>[5]</sup>,以不锈钢作电极,在 $\text{pH}=13$ 时,直接的电氧化既技术可行又经济便利。运用该技术,可有效处理 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为 $470\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的废水,回收铜 $335.3\text{ mg}$ ,还原度为 $79\%$ ,能量消耗为 $17(\text{kW}\cdot\text{h})\cdot\text{kg}^{-1}$ ,电解电压为 $3\text{V}$ 。同时,在阳极产生的 $\text{CuO}$ 膜可对电氧化 $\text{CN}^-$ 起到催化性能。

马志毅等<sup>[7]</sup>利用电化学反应去除废水中重金属离子的实验表明,对于 $\text{pH}$ 值为 $3-6$ 的废水可中和至 $\text{pH}$ 值为 $7$ ,硬度可降低 $45.5\%$ 左右,重金属离子总 $\text{Cr}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$ 的去除率分别达 $25.7\%$ 、 $59.5\%$ 、 $57.4\%$ 、 $79.8\%$ 、 $100\%$ 。

张红波等<sup>[8]</sup>采用膨胀石墨作流态的阴极,铅作不溶性阳极,通过电解法处理低浓度酸性含镉废水,效果非常明显。

### 1.3 生物膜法

生物膜法是一种高效废水处理技术,与传统活性污泥法相比,具有许多优点。如产生的污泥量少,不会引起污泥膨胀;生物膜上参与净化反应的微生物种类相当多,具有存活时间长、对废水水质和水量变动具有较好的适应能力;运行管理方便、简易等。生物膜技术实质上是微生物固定化技术,它是将微生物细胞附着在固体载体上,细胞与载体不产生任何化学反应。在生物膜技术中,微生物附着在填料上生长繁殖,并在其上形成膜状生物污泥。

在废水处理过程中,液相中溶解的有机物、氧等,从废水中进入生物膜,被生物膜上的细胞分解,废水中的有机物不停地被吸附到生物膜上,膜上的微生物新陈代谢的同时,对这些有机物进行分解,达到连续处理废水的目的(见图1)。因此,生物膜的形成及动力学模型研究对废水处理效果至关重要。

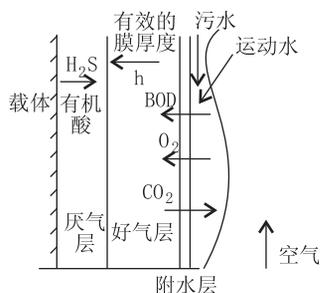


图1 生物膜中的物质传递

Figure 1 Materials transferring process in biofilm

在生物反应器中,微生物附着在载体表面,形成一层生物膜。Heijnen等<sup>[9]</sup>认为载体上固定化微生物形成生物膜的过程是一个动态过程,微生物受吸附、生长、脱落等影响,其形成过程为:悬浮于液相中的微生物附着在空载体上,逐渐在空载体

的局部区域形成薄的生物膜,最后形成一层将载体完全包裹的成熟的生物膜,从而完成微生物的固定化。

在广泛实验的基础上,科研工作者提出了不同的理论和模型来描述生物膜的结构和功能<sup>[10,11]</sup>。这些模型认为生物膜是一层具有各向同性的、薄的、厚度均匀的覆盖在载体表面的膜。生物膜中基质降解速率受微生物生长动力学和基质及氧在膜内的传质过程控制。膜内的传质主要是扩散,方向是垂直于载体表面的。但也有文献指出<sup>[12]</sup>生物膜结构并非各向同性的,而受许多因素影响。Gjaltema等<sup>[13]</sup>指出,生物膜的结构受微生物类型、生长表面、液相流动模型、反应器类型、生物膜脱落等因素影响。因此,在建立生物膜的传质模型时应考虑三维方向上的传质,而不仅是垂直于生物膜方向的传质。Stoodley<sup>[14]</sup>和Beer<sup>[15]</sup>认为生物膜是由不同的通道隔离开的质量分布均匀的多孔结构,类似一个海绵体。

Pai等<sup>[16]</sup>进行了固定化微生物填充床反应器在高负荷下降解苯酚的实验研究。他们采用颗粒活性炭吸附法和海藻酸钙凝胶包埋法制备固定化微生物。结果表明,与活性炭颗粒相比,海藻酸钙颗粒具有更高的苯酚去除速率。

Anselmo等<sup>[17]</sup>用琼脂、海藻酸钙、卡拉胶和聚丙烯酰胺等载体包埋固定化微生物降解苯酚。随后,他们又以聚胺酯泡沫为载体固定镰刀菌*Fusarium sp.*菌丝体,在完全混合反应器中降解酚。结果表明,固定化细胞降解酚的速率比游离细胞要大得多,且固定化细胞生物产量少。

马汉泽等<sup>[18]</sup>利用微生物快速挂膜技术治理糖果废水,取得了较好的效果,该技术对废水中 $\text{BOD}$ 、 $\text{COD}$ 去除有明显的效果。

大量的实验表明,重金属对水生生物的效应可用金属离子活性态(metal ions activity)浓度描述。Moral<sup>[20]</sup>系统地描述了重金属-生物相互作用的自由离子活性态模型(free ion activity model, FIAM)。该模型认为自由的金属离子( $\text{M}^{2+}$ )或金属络合离子( $\text{ML}^{2+}$ )对靶标生物的反应或在生物体内的积累,首先是与细胞膜相互作用。在细胞膜表面形成金属络合物。详见图2。

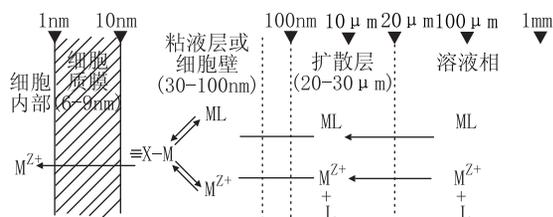


图2 金属-生物相互作用模型

Figure 2 Interaction model between metal and biomass

当活细胞生存在环境中时,可通过多种机理提高自身的金属含量,包括运输以及细胞内外的吸附。把活细胞的这种积极地储存金属的过程称为金属蓄积。而把细胞的成分对金属的消极的吸附称为生物吸附。在这种“吸持”中发生的物理-化学过程包括:络合、配位、离子交换吸附以及无机微沉淀过程。生物对重金属的吸附作用包括生物吸附剂本身的特性及金属对生

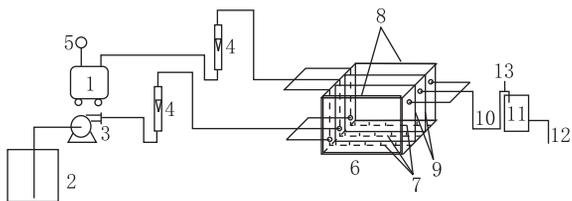
物体的亲和性两方面。

生物吸附作为一种重要的水净化手段,可将废水中的重金属离子吸附到廉价的生物介质上,如淡水或海水中的藻类、酵母菌、真菌和细菌上。最近的研究表明<sup>[21]</sup>,二价金属离子如铜、锌和镉均能被藻类或各种丝状菌所吸附。

## 2 电-生物膜工艺处理含重金属离子废水的新设想

综上所述,针对电解法或生物膜法处理含重金属离子的有机废水,许多学者已进行了深入的研究并取得一定的成果。然而,将电解法与生物法结合起来,构成微电解-生物膜复合工艺,同时去除废水中的重金属离子、降解废水中的有机物的文献报道几乎没有,故有必要开展这方面的研究工作。

从有关电解法、生物膜法净化废水的研究中不难发现,两种方法对于去除重金属离子、降解有机物均有一定的效果,故将二者结合起来,极有可能相互促进,从而更有利于废水处理。电-生物膜法处理含重金属离子的有机废水,就是运用生物膜工艺降解废水中有机物的同时,外加一定强度的直流电,通过电解反应把重金属离子从废水中除去(见图 3)。



1. 空压机 2. 废水槽 3. 蠕动泵 4. 废水流量计 5. 压力表
6. 反应器 7. 曝气头 8. 电极板 9. 生物膜载体 10. 净化水
11. 净化水槽 12. 出水管 13. 液位计

图 3 电解-生物膜耦合工艺净化废水流程

Figure 3 Process of purifying wastewater by electrolysis - biofilm method

然而,与通常的电解过程不同,生物体系中进行电解具有特殊性:(1)为不影响微生物的活性,电解电压必须较低;(2)电极表面一般都会覆盖一层生物膜,必然要影响到电极上发生的反应。

总之,本课题旨在吸取电解和生物处理废水工艺过程的优点,并将两者有机结合,推出一种新型废水处理工艺。同时,通过深入细致的研究,进一步揭示生物反应系统中电现象的本质。

### 参考文献:

[1] 周 军,金奇庭. 电解法处理废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2000, **26**(3):130 - 135.

[2] Mellor R B. Reduction of nitrate in water by immobilized enzymes[J]. *Nature*, 1992, 355: 717 - 719.

[3] Rajeshwar K, Ibanez J G, Swain G M. Electrochemical and environment [J]. *J Appl Electrochem*, 1994, 24: 1077 - 1091.

[4] 吴辉煌. 水中有机污染物电化学清除的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2000, **22**(4):39 - 42.

[5] Szpyrkowicz L, Zilio Grandi F, Kaul S N, et al. Electrochemical treatment of copper cyanide wastewater using stainless steel electrodes[J]. *Wat Sci Tech*, 1998, **38**(6): 261 - 268.

[6] Armstrong R D, Todd M. Selective electrodeposition of metals from simulated waste solutions[J]. *J Appl electrochem*, 1996, 26: 379 - 384.

[7] 张红波,徐仲榆,莫笑文. 膨胀石墨流态化电极处理酸性含镉废水的研究[J]. 环境科学, 1993, **14**(6):20 - 23.

[8] 马志毅,田志坚,刘瑞强. 电化学反应器对水中离子去除的实验研究[J]. 中国环境科学, 1998, **18**(3): 260 - 263.

[9] Heijnen J J, Van Loosdrecht M C M, Mulder A, et al. Formation of biofilm in a biofilm air - lifted suspension reactor[J]. *Water Sci Technol*, 1992, **26** (5): 647 - 654.

[10] Wanner O, Gujer W. A multi - species biofilm model[J]. *Biotechnol Bioeng*, 1986, **28**(3): 414 - 328.

[11] Rittman B E, manem J A. Development and experiment evaluation of steady state multispecies biofilm model [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1992, **39** (9): 914 - 922.

[12] De Beer D, Stoodley P, Roe F, et al. Effects of biofilm structures on oxygen distribution and mass transfer [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1994, **43** (11): 1131 - 1138.

[13] Gjaltema A, Arts P A M, Van Loosdrecht M C M. Heterogeneity of biofilms in rotating annular reactors: occurrence, structure, and consequences[J]. *Biotechnol Bioeng*, 1994, **44**(2): 194 - 204.

[14] Stoodley P, De Beer D, Lewandowski Z. Liquid flow in biofilm system [J]. *Appl Environ Microbio*, 1994, **60**(8): 2711 - 2716.

[15] De Beer D, Stoodley P, Lewandowski Z. Liquid flow in heterogeneous biofilms[J]. 1994, **44**(5): 636 - 641.

[16] Pai S L. Continuous degradation of Phenol by R. *Hodococcus* sp. Immobilized on granular activated carbon and in caccium alginate[J]. *Bioresource Technol*, 1995, 51: 37 - 42.

[17] Anselmo A M, et al. degradation of Phenol by Immobilized mycelium of *Fusarium floccini* - ferumin continuous culture[J]. *Wat Sci Tech*, 1992, **25**(1): 161 - 168.

[18] 马汉泽,谢可蓉,吴承力,等. 利用微生物快速挂膜技术治理糖果废水的研究[J]. 环境工程, 2000, **18**(1):10 - 11.

[19] Moral F M N. Principles of Aquatic Chemistry, Wiley - Interscience [M]. New York, NY, 1983, 300 - 309.

[20] Crist R H, Martin J R, Carr D, et al. Interaction of metals and protons with algae. 4. Ion exchange vs adsorption models and a reassessment of Scatchard plots; Ion exchange rate and equilibrium compared with calcium alginate. *Environ*[J]. *Sci Technol*, 1994, 28: 1859 - 1866.