

重金属废水处理技术研究进展

樊小磊^{1,2,3,4,5}, 詹作泰^{3,4}, 高柏^{1,2}, 张益硕^{1,2}, 孙占学^{1,2}

- (1. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013;
2. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013;
3. 江西省地质局, 江西 南昌 330000; 4. 江西省地质建设投资集团有限公司, 江西 南昌 330000;
5. 核工业华东建设工程集团有限公司, 江西 南昌 330000)

[摘要] 废水中的重金属具有难降解性、长期积累性、毒害性、代谢困难及隐蔽性等特点,对生态环境和人类健康都构成了风险。目前常用的重金属废水处理技术包括稀释法、化学沉淀法、混凝-絮凝法及吸附法,本文对这些方法的除重金属机理、应用优缺点及进展进行了详细介绍,指出其普遍存在运行成本高、处理不彻底、可能造成二次污染等问题。认为废水处理-重金属回收等联合处理技术才能够解决目前复合污染问题,并取得良好的经济和社会效益;还应加强水处理技术机理研究,同时完善重金属废水修复工艺,开发出适用于实际排放的重金属含量范围内废水处理技术。另外,需在易受污染区域建立长期的重金属废水环境检测生态站,为重金属废水修复提供基础保障;应注重水处理技术评价的环境效应,避免二次污染。

[关键词] 重金属废水; 水污染; 废水处理; 化学沉淀法; 混凝-絮凝法; 吸附法; 重金属回收; 联合工艺; 二次污染

[中图分类号] X703; TF805.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)04-0112-16
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.04.015

金属冶炼、采矿、化工、纺织、制革、铸造与微电子等工业排放的废水中的重金属具有难降解性、长期积累性、毒害性、代谢困难及隐蔽性等特点,Pb、Cr、As、Cd、Hg等重金属对生态环境和人类健康都构成了风险,如六价铬对人体的毒性很大,不仅会刺激呼吸道和消化道的黏膜,还有致癌危险。常用的重金属废水处理技术可以分为物理法、化学法和生物法等三大类。

物理法主要有稀释法、吸附法、膜过滤法和物理絮凝法等。稀释法是指通过对废水中重金属浓度进行稀释,进而达到废水中重金属浓度达标;吸附法是

利用各种吸附材料,通过吸附作用将废水中重金属吸附到材料表面,实现重金属的去除;膜过滤法主要是利用膜的选择透过性通过过滤作用去除废水中重金属;絮凝法是在废水中添加絮凝剂,在废水中形成絮状物,最终通过重力作用沉淀下来。

化学法常见的有化学沉淀法、离子交换法和电化学法。化学沉淀法通过加沉淀剂,改变废水pH或与废水中重金属反应,使废水中重金属变成沉淀物从而去除;离子交换法是通过离子交换剂与水体中重金属离子的离子间浓度差和交换剂上的功能基对离子的亲和能力使重金属离子与离子交换剂进行交换,以降低水体中重金属离子浓度,从而使废水得以净化的方法;电化学处理技术是通过施加电流或电位,使电子及重金属定向移动,以此实现重金属的去除与回收。

生物法处理主要有植物修复法及生物吸附法。植物修复法是利用植物生长过程中物质运输、新陈代谢等生命活动,吸收和积累重金属,并达到清除土壤污染物,从而实现污染修复的过程;生物吸附法是

[收稿日期] 2023-02-25

[第一作者] 樊小磊(1990—),男,河南南阳人,硕士研究生,研究方向为环境科学与工程。

[通信作者] 高柏(1964—),男,博士,教授,主要研究方向为环境科学与工程。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(41162007;41362011)

[引用格式] 樊小磊,詹作泰,高柏,等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 112-127.

利用微生物与重金属的相互作用,使重金属固定在微生物中,从而实现废水中重金属的去除。

本文对目前常用的重金属废水处理方法机理及应用进行介绍及评价,期望对相关的研究提供参考。

1 常用处理方法及特点

目前常用的重金属废水处理方法包括稀释法、化学沉淀法、混凝-絮凝法及吸附法,这些方法的优缺点见表1^[1]。

表1 现有水处理技术优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of existing water treatment technologies

技术	优点	缺点
稀释法	应急处理、减轻污水处理厂负荷	损耗干净水体、未去除污染物
化学沉淀法	简单、经济、可大规模处理污水	需要投加大量化学药剂、对水体产生二次污染
混凝-絮凝法	制备方便、成本低、工艺简单	絮凝剂难以回收
吸附法	成熟、环保、简单、成本低	再生与资源化研究不够深入

2 稀释法

稀释法通常应用于突发性重金属污染的前期与末期处理。稀释法并没有去除水体中的重金属污染物,并且对干净水体造成一定的损耗,但可以作为辅助技术,辅助其他水处理技术以减轻负荷,一般适用于污染范围小、重金属废水污染较轻的应急处理。

近10年我国共发生突发环境事件1900多起,水体污染事件多达1140多起,生态环境部直接指导处置的污染达434起,2021年我国共产生污水589.64亿m³,并有98.1%的污水治理采取稀释进行辅助处理,其中污染较为典型的事件有2015年甘陕川锑污染、2016年新疆阿勒泰地区克兰河污染、2017年河南栾川钼污染、2017年嘉陵江铊污染、2020年黑龙江伊春鹿鸣矿业尾矿库泄漏等^[2]。南方某江河发生严重的Cd污染事件,采用调水方法对Cd的浓度进行稀释,使水体中重金属浓度达标,有效避免了Cd对生态环境的危害^[3]。2015年西南某水体发生了Sb污染,同样采用了稀释法进行应急处理,这种方法的使用减轻了后续污水处理厂的运行负荷,确保排水达标^[4]。

稀释法处理重金属废水可通过活性污泥(a)、絮凝(b)、化学沉淀法(c)及膜分离(d)等方法进行二次处理,以实现废水中重金属的彻底处理,稀释后的水处理工艺如图1所示^[3-5]。

3 化学沉淀法

化学沉淀法一般包括铁氧体沉淀法、氢氧化物沉淀法、硫化物沉淀法、钡盐沉淀法以及还原沉淀法等。该方法对重金属废水具有去除效率高、管理与操作容易、处理成本低、设备较易设计等优点,因此逐渐被应用到重金属废水处理领域。

3.1 化学沉淀法去除机理

3.1.1 铁氧体沉淀法

铁氧体是由Fe³⁺、Fe²⁺以及少量其他二价或三价金属离子形成的复合磁性氧化物,在形成铁氧体的过程中,重金属离子通过包裹、夹带作用填充在铁氧体的晶格中,并紧密结合形成稳定的固溶物。铁氧体法是一种处理重金属废水的特殊沉淀方法,其可以同时去除多种重金属离子,但主要是针对高浓度重金属废水的处理,在低浓度重金属废水处理方面的应用较少。铁氧体法操作过程中生成的固体废物体积小,重金属离子不易浸出而造成二次污染。

3.1.2 氢氧化物沉淀法

当前,对氢氧化物沉淀法的技术研究较为成熟。这种机理可以概括为:废水中金属阳离子与氢氧根离子产生化学沉淀,形成溶解度较低的盐或氢氧化物而析出,然后结合混凝工艺促使水体中不易沉淀的重金属污染物形成絮体,进而达到去除重金属的目的。可以发现重金属氢氧化物的溶解度在碱性化学沉淀方式中起决定性作用。常见重金属氢氧化物溶解度示意图如图2所示(图2中右侧的金属氢氧化物溶解度大于左侧的溶解度,虚线下方表示完全沉淀),具体重金属去除机理与工艺如图3所示。

综合图2^[2]与图3^[2]可以得出,碱性化学沉淀法适用于钴、汞、铅、锌、镉、镍、铜、铬等重金属的去除。

3.1.3 硫化物沉淀法

硫化物沉淀法是利用Na₂S、CaS、H₂S等能与重金属形成比较稳定的硫化物沉淀的原理去除重金属^[6]。硫化物沉淀法具有沉淀效果好、残余金属浓度低等优点,但过量硫化物会成为水厂新的污染物。

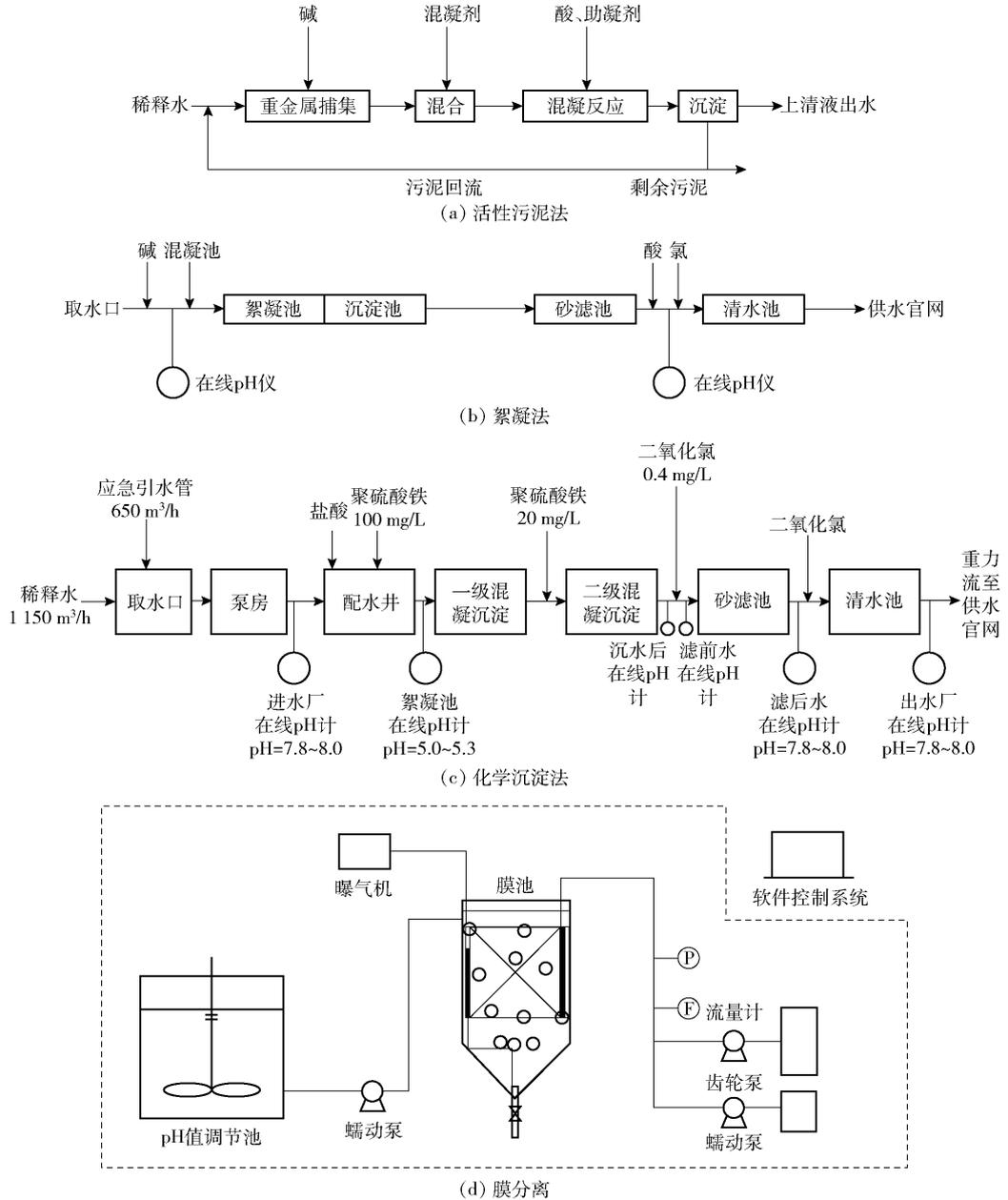


图 1 重金属稀释后废水处理的 4 种工艺简图

Fig. 1 Schematic diagrams of four processes for treating wastewater after heavy metal dilution

3.1.4 钡盐沉淀法

钡盐沉淀法通常用于六价铬废水的处理,通过向六价铬废水中加入 $BaCO_3$ 或 $BaCl_2$ 等钡盐,使六价铬与钡盐反应形成铬酸钡沉淀,从而达到去除六价铬的目的。钡盐沉淀法操作简单,但不管加入何种钡盐,澄清液中均含有过高的残余钡含量,需处理后才能排放。

3.1.5 还原沉淀法

还原沉淀法利用硫酸亚铁、亚硫酸氢钠、铁粉等

还原剂将废水中的重金属离子还原为金属单质或者价态较低的金属离子,然后往处理液中加入氢氧化物,使得低价态的重金属离子与氢氧化物反应形成沉淀。还原沉淀法具有投资小、运行费用低、处理效果好、操作管理简便的优点,但在采用此方法时,还原剂的选择至关重要。

3.2 化学沉淀法重要影响因素

3.2.1 pH 值的影响

由图 2 可知废水溶液的 pH 值决定了重金属存

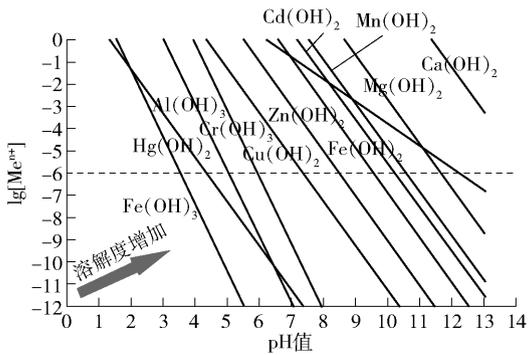


图2 常见重金属的氢氧化物溶解度示意

Fig. 2 Schematic diagram of the solubility of hydroxides of common heavy metals

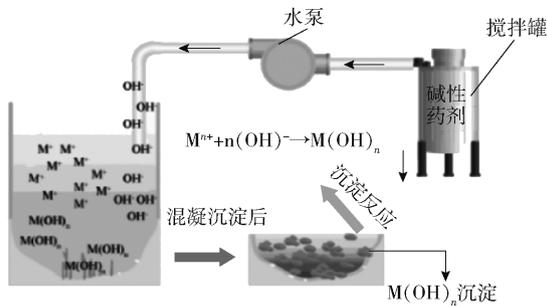


图3 化学沉淀法工艺流程与沉淀机理

Fig. 3 Schematic diagram of the process and precipitation mechanism of the chemical precipitation method

在形态,并影响重金属自身所带电荷,因此成为化学沉淀法成功与否的关键因素之一。Mirbagheri 等^[7]通过向废水中添加石灰调节 pH 值,当废水溶液 pH 值至 8.7 时,铬由初始浓度 30 mg/L 降至 0.1 mg/L,去除率达到 99.7%,处理含铬废水效果明显。张晓健^[8]研究了我国南方某镉污染事件,采用了铁盐和铝盐化学沉淀法,并采用烧碱调节水体 pH 值,当水体 pH 值为 7.5 时,去除率只有 50%,随着 pH 值上升至 8.0,去除率达到 80% 以上,继续升高 pH 值到 9.0 左右,镉的浓度低于 0.000 1 mg/L,出水达标。分析文献^[9]可知,重金属废水溶液 pH 值过低会使水体中 OH⁻ 浓度偏低,受离子积常数的影响,溶液中重金属离子溶解度较高,不利于重金属离子沉淀析出;而 pH 值过高会造成重金属废水的处理成本增加,而且一些两性金属(如 Al)可能会出现反溶现象。因此,控制好 pH 值不但可取得较好的去除效果,而且会产生经济效益。

3.2.2 重金属类型

重金属废水中重金属的种类、浓度和存在形态影响重金属的去除效果。根据 Paneth - Fajans - Hahn 的理论,解离度较小的重金属离子较易沉淀^[10]。例如在适宜的 pH 值下,三价铬容易被 Fe(OH)₃ 沉淀,而六价铬则难以沉淀;以 FeCl₃ 为药剂时,三价镉比五价镉更容易沉淀,当废水中金属浓度较低时,要实现相同的沉淀效果,需要更高的药剂投加量。因此,低金属浓度废水的处理不易采用化学沉淀法。

3.2.3 投加量

理论上,投加量越大,沉淀剂表面积越大,去除率随沉淀剂的增加趋于扩大,之后逐渐平缓。从绿色化学与经济效益上考虑,沉淀剂的投加量满足要求即可。

3.2.4 温度

温度的改变会对水体中重金属离子的水解、沉淀的形成等过程产生影响,大多数沉淀反应为放热过程,过高的温度不利于沉淀反应的发生,温度对沉淀的影响复杂,因此应根据具体的沉淀类型控制好重金属污染水体的温度。TU Y-J 等^[11]研究铁氧体沉淀法对水体中重金属的去除效果时提出了 3 步处理法,其废水的温度分别为 70 ℃、80 ℃、90 ℃,上述温度处理后,废水和污泥中重金属含量均得到了降低,但与常温相比,去除效果改善有限,而且浪费了热能,提高水处理成本。

3.2.5 杂质的影响

重金属废水中杂质会与目标重金属离子发生配合竞争与吸附竞争现象,从而影响重金属的去除率。Ciardelli 等^[12]发现废水中 SiO₃²⁻、PO₄³⁻ 的存在会影响目标污染物的去除。于文辉等^[13]发现竞争性阳离子、无机配体、有机配体、电解质离子会对铜的去除产生影响。

3.3 化学沉淀法去除重金属废水的应用

3.3.1 铁氧体沉淀法

国内学者赵如金等^[14]采用铁氧体去除废水中的重金属,发现 $n(M^{2+})/n(Fe^{2+})$ 越小,且铁离子半径接近目标重金属离子半径时,目标重金属的去除效果较好,同时回收了部分重金属离子,废水经过处理后达到污水综合排放标准。Kumari 等^[15]采用共沉淀法合成了镍铁氧体和碱土金属掺杂的镍铁氧体,在未掺杂镍铁氧体的情况下,Pb(II)和 Cd(II)

离子的去除率为 83% 和 45%，对于掺杂的镍铁氧体，去除率达到 97% 和 80%。Asadi 等^[16] 制备了 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 尖晶石铁氧体纳米颗粒，用于去除废水中锌， MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 的比表面积分别为 84.5 和 50.4 m^2/g ，饱和磁化度分别为 61.39 和 37.54 emu/g ；在最佳 $\text{pH} = 6.0$ 时， MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 的吸附能力分别为 454.5 mg/g 和 384.6 mg/g 。

3.3.2 氢氧化物沉淀法

刘亚鹏等^[17] 通过共沉淀法制备了弗里德尔盐 (Fs) 和钙矾石 (Ett) 2 种 LDHs 重金属吸附剂，阐释了 LDHs 对重金属的吸附机理；结果表明，当废水初始 pH 值大于 5.0 时，重金属去除率较为理想，均在 80% 以上，最佳 pH 值为 9.0。Chen 等^[18] 使用石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、纯碱 (Na_2CO_3) 和硫化钠 (Na_2S) 从水溶液中去除重金属 (即 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$) 的典型化学沉淀方法通过罐子试验进行了比较，在初始浓度为 100 mg/L 时，3 种沉淀物对铜和锌的去除率达 99.99%。而硫化钠能有效地去除铅 (99.75%)，相比之下，用石灰或纯碱沉淀的最大铅去除率只有 76.14% 和 97.78%。

3.3.3 硫化物沉淀法

Zeng 等^[19] 通过控制硫化过程中的传质和过饱和度，设计了一个用于去除 Cu^{2+} 的气-液硫化物沉淀反应器，建立了反应器的计算流体动力学 (CFD) 模型，将硫化反应动力学与两相流体力学相结合，并研究了 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 气泡直径和流速的影响；根据 CFD 模拟，气-液硫化物沉淀反应的限速步骤是气-液传质过程；减小 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 气泡直径或增加 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 流速均可控制反应速率和系统中的过饱和度。Ye 等^[20] 首先采用微生物对尾矿中重金属进行浸出，提取了约 0.82% 的铅、97.38% 的锌和 71.37% 的铁，再在生物浸出液中添加 25 g/L 的 Na_2S ，超过 99% 锌和 75% 铁被沉淀出来。

3.3.4 钡盐沉淀法

李航彬等^[21] 采用钡盐沉淀法处理六价铬电镀废水，钡盐法处理六价铬电镀废水的最优工艺参数为：预调 pH 值至 8.0，钡盐加入量为理论值的 2.4 倍，双氧水破氰，液碱终调 pH 值至 10.0；采用最优工艺参数处理后，出水总铬含量为 0.4 mg/L ，镍含量为 0.3 mg/L ，铜未检出；用浓硫酸对处理废水所得铬酸钡沉淀进行转化反应后，六价铬的回收率可达 65%。王群超等^[22] 首次采用钡盐沉淀法处

理纳米银工业废水，最佳工艺条件如下：反应温度 15 $^\circ\text{C}$ ，初始 pH 值 10.5，反应时间 1 h，每 100 mL 废水投加二氯化钡 8 g，纳米银工业废水中存在的醌-氢醌类化合物与溶液中的钡离子反应生成沉淀去除。

3.3.5 还原沉淀法

采用还原沉淀法研究了单质 Fe、 FeSO_4 、 NaHSO_3 、 Na_2SO_3 等 4 种常用还原剂对六价铬的还原效果^[23]。结果表明：对于酸性含六价铬重金属废水， NaHSO_3 是还原六价铬的优选还原剂；对于中性及弱碱性废水，采用 FeSO_4 对六价铬进行还原，可以避免反复调节 pH 值，简化工艺，降低成本。马士龙等^[24] 选用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 和 FeSO_4 这 2 种还原剂联合还原处理高浓度含铬废水，并用 PAM 作混凝剂，利用正交试验对出水水质和重金属污泥产量的分析得出各阶段的最佳参数；结果表明，最终出水六价铬质量浓度为 0.19 mg/L ，总去除率为 99.99%。

化学沉淀法对废水中重金属的去除效果见表 2。从表 2 可以看出不同的沉淀剂对同种重金属

表 2 化学沉淀法对重金属废水的应用

Table 2 Application of chemical precipitation method for heavy metal wastewater treatment

水体中污染元素种类	化学沉淀剂类型	去除率	参考文献
铅	碱性沉淀剂	97.19%	[25]
镍	碳酸盐沉淀剂	>90%	[26]
铅	硫化钠与硫酸铁联合	99.9%	[27]
铬	硫化钠与重金属捕集剂	93.19%	[28]
锰	MT-103	93.65%	[29]
锌	铁氧体	99.9%	[30]
铬	粉煤灰	99%	[31]
铬	硫酸氢钠	99.5%	[23]
铬	硫酸亚铁	90%	[32]
铬	粉煤灰	90%	[33]
铝	石灰石	99.95%	[34]
铜	淀粉沉淀剂	95%	[35]
铬	废铁与氢氧化钠	78.8%	[36]
镍	铁氧体	99%	[37]
镍	铁氧体	99.5%	[38]
铬	铁氧体	99%	[39]
铜	铁氧体	99.9%	[40]

离子具有不同的沉淀效果,同种沉淀剂对不同的重金属离子也具有不同的沉淀效果,因此,应根据重金属的类型来选择合适的沉淀剂。

3.4 小结

化学沉淀法的应用时间较长,工艺成熟且稳定,是应用较广泛的一种水处理技术,但其对污染物的去除需投加大量的化学药剂,易造成水体的二次污染。单一的化学沉淀技术有一定的局限性,与其他重金属废水处理技术连用可以拓宽化学沉淀法的应用范围,如采用电化学-沉淀、Fenton-沉淀、还原-沉淀等方法,可使沉淀物更稳定、减少二次污染并使贵重金属得到回收利用。如何开发出绿色、稳定、应用性较强的化学沉淀法,成为未来化学沉淀技术积极探索的研究方向。

4 混凝-絮凝法

混凝-絮凝法具有经济简便、应用广泛、快速和高效等优点,因此常作为重金属废水的处理方法。铝盐、硫酸亚铁、氯化铁、三硫代碳酸盐、三硫代磷酸盐、二硫代甲酸盐、氨基二硫代甲酸盐是常见的混凝-絮凝药剂^[41]。

4.1 混凝-絮凝法去除机理

传统絮凝剂对重金属离子的去除包括螯合与吸附双重作用,其中,螯合作用占主要地位。絮凝剂中 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{CSS}^-$ 等带负电的基团可以螯合废水中的重金属以达到去除污染物的目的。絮凝剂通过架桥螯合物形成微絮体,再通过优良的网捕卷扫性能,微絮体形成大絮体,加速沉降,同时稳定的絮凝剂母体分子链可以阻止螯合物的解离,保证了沉淀物的稳定性。在化学沉淀法、混凝-絮凝法和电解法等基础上发展起了电絮凝,一般采用铝和铁作为电极材料,在电絮凝装置中,电能转化为化学能,产生大量二价铁离子和三价铝离子,通过电泳迁移、絮凝、水解等反应形成吸附能力强、螯合能力强、比表面积较大的絮状物,最终去除废水中的重金属离子。传统絮凝原理和电絮凝原理如图4所示^[42-45]。

4.2 混凝-絮凝法

混凝-絮凝法对重金属的去除机理包括网捕卷扫、电中和、压缩双电层、吸附架桥等作用,上述作用可以降低胶体的 ζ 电位,形成聚合度和稳定性很高的凝胶,从而去除水体中的重金属。絮凝类别主要有无机絮凝剂法、有机絮凝剂法、微生物絮凝剂法以

及电絮凝法4种。

4.2.1 无机絮凝剂法

Ölmez等^[46]采用二乙基二硫氨甲酸改性传统的絮凝剂,采用电凝聚法对1470 mg/L的Cr(VI)进行去除,在电流为7.4 A、电解质为氯化钠、时间为70 min的条件下,实现了Cr(VI)接近100%的去除效果。Li Y等^[47]以二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)为捕集剂、聚硫酸铁和聚丙烯酰胺为絮凝剂处理含铜废水,研究得出DDTC与Cu物质的量比为0.8~1.2时,铜去除率可达96%,并提出絮凝剂对水体中重金属的去除存在最优值。

4.2.2 有机絮凝剂法

Chang Qing等^[48]合成了MAC(高分子重金属絮凝剂巯基乙酰壳聚糖),通过研究絮凝机理发现巯基可以还原 Cu^{2+} 并生成稳定的配合物进而将Cu去除。H Kaşgöz等^[49]采用磺甲基反应和Mannich反应使聚丙烯酰胺负载官能团。在pH值为3.0~6.0、时间20 min、投加量2 mL、温度45~50℃、总反应时间180 min、聚丙烯酰胺:甲醛:二乙烯三胺物质的量比为1:0.7:0.84的条件下对含铅废水的最大去除率为90%。

4.2.3 微生物絮凝剂法

祝瑄等^[50]以解淀粉芽孢杆菌(ZWG)产生的微生物絮凝剂(MBF)去除废水中的Pb(II),并探究其去除Pb(II)的机理;结果表明:在最佳条件下,MBF对Pb(II)去除率为87.8%;MBF的主要成分为多糖,MBF上的羟基和羧基官能团吸附废水中的Pb(II),溶液中的Pb(II)会与阴离子型MBF之间发生电性中和反应,并且MBF可与水中的Pb(II)和黄药之间发生吸附架桥作用和卷扫作用。张云等^[51]以污水处理厂的脱水污泥为原料,通过超声波细胞破碎制备微生物絮凝剂,研究了微生物絮凝剂对六价铬的去除效果;结果表明,微生物絮凝剂在pH值为7.0、絮凝剂投加量40 mL时,对Cr去除效果最佳,去除率达到91%以上。

4.2.4 电絮凝法

Kabdasli I等^[52]采用电凝聚法对含Ni和Zn的电镀废水进行处理,在最佳条件下几乎完全去除重金属并使总有机碳(TOC)去除率达到66%。Navarro R R等^[53]采用PPEI(膦酰衍生物)对电镀废水进行混凝-絮凝处理,研究发现该方法即使在存在高浓度钠离子的情况下,也能有效处理电镀废水。

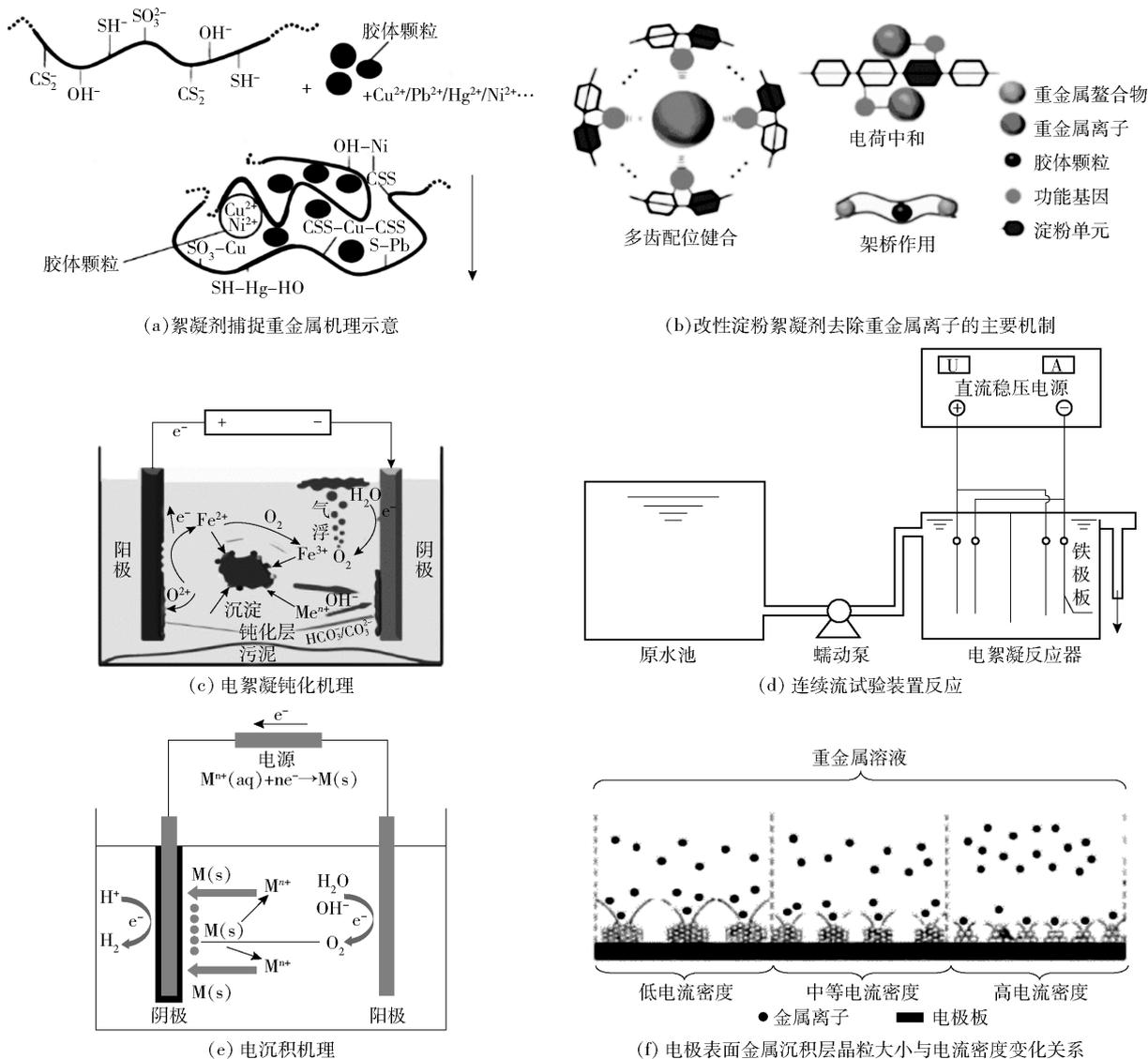


图 4 传统絮凝与电絮凝机理

Fig. 4 Mechanism of traditional flocculation and electro-flocculation

不同絮凝剂对重金属的去除率见表 3。根据表 3 可以看出,电絮凝优于传统絮凝技术, Golder A 等^[54]采用传统絮凝与电絮凝对 Cr⁶⁺ 进行去除,也证明了电絮凝较优的观点。

4.3 小结

作为对化学沉淀法和螯合法改进技术,絮凝法在重金属废水处理中已经得到了广泛的试验与应用。其中天然改性、微生物、无机、有机絮凝剂均对重金属有显著的去重效果,从表 3 可知,以往大部分研究中重金属的去除率均高于 90%,但重金属废水日趋复杂,传统的絮凝剂具有一定局限性,其捕集

表 3 絮凝剂对重金属的去除

Table 3 Removal of heavy metals by flocculants

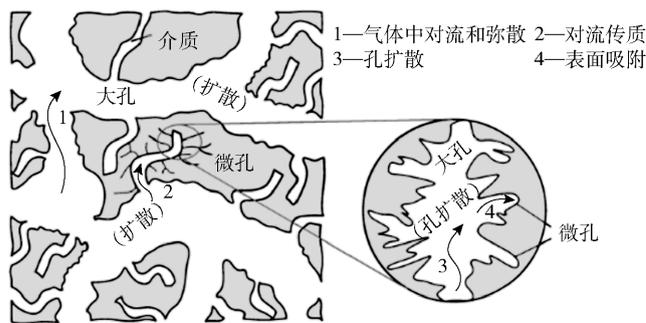
重金属种类	絮凝剂名称	去除率	参考文献
Cu ²⁺	TMBTCA	99%	[55]
Ni ²⁺	酵母菌絮凝剂	96%	[56]
Cu ²⁺	二硫代氨基甲酸壳聚糖	72.4%	[57]
Co ²⁺	乙烯硫化物改性壳聚糖	66.60%	[58]
Pb ²⁺	CEA	92%	[59]
Cr ⁶⁺	纤维素接枝丙烯腈共聚物	86%	[60]
Cd ²⁺	聚接枝纳米纤化纤维	88%	[61]
Pb ²⁺	改性醋酸纤维素	86.3%	[62]
Pb ²⁺	交流电絮凝	96.7%	[63]
Cr ³⁺	铝板电絮凝	99.76%	[64]

重金属的效率在一定程度上被限制。因此,亟需开发高效、新型且大官能团量、聚合度高及pH值适应范围广的絮凝剂。

电絮凝中,电极的钝化限制了电絮凝对重金属的去除效果,学者采用改变电絮凝处理模式、电源类型、pH值、阴离子等方式解决了钝化问题,虽然有所改进,但对电钝化机理的研究还不够深入。因此,需从电源参数、电极材料、反应器的设计等因素深入研究,应朝着联合处理、降低电耗、深入研究机理、改进电源等方向进一步完善电絮凝技术,并朝着产业化应用方向努力。

5 吸附法

吸附剂利用自身的高比表面积或官能团对废水中污染物进行吸附,因其具有绿色、快速、简便、廉价和可循环等优点而受到广泛的关注^[9]。吸附法研究的关键在于高效吸附剂的制备,当前,农业、矿业、工业等废弃物改性后可作为吸附材料,如生物炭、黏土矿物、废铁屑等^[65]。吸附法通常存在选择性差、吸附剂需补充和再生、管理不便等问题。

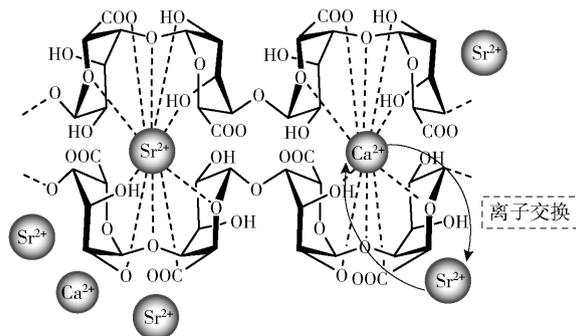


(a) 物理吸附机理

5.1 吸附法机理

吸附剂结构由微孔、高比表面积、空腔以及发达的通道等构成并促进了物理吸附的作用^[66]。Huang等^[67]制备了新型石墨烯吸附剂,测得其比表面积高达 $400\text{ m}^2/\text{g}$,并用于水体中铅的去除,研究发现去除率随着pH值的增加而增加,当pH值为7.6左右时,去除率几乎达到100%,其吸附为物理和化学共同作用的结果。

吸附剂中 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}$ 、 $-\text{OH}$ 等能发生交联、整合作用的官能团可与废水中重金属形成网状结构的化合物或形成共价键、离子键进而去除水体中的重金属。以上吸附机理已在本课题组的研究中得到验证。Chen等^[68]采用插层水滑石对废水中六价铬与二价铜进行吸附去除,动力学拟合符合准二级动力学,表明其以化学吸附为主。Hamouz等^[69]合成了交联聚磷酸酯并对废水中铅和铜进行吸附,其吸附行为符合准二级动力学和Langmuir模型,表明吸附剂以化学吸附为主。吸附机理如图(5)所示^[70-71],化学吸附常见官能团见表4^[72]。



(b) 化学吸附机理

图5 吸附机理

Fig. 5 Adsorption mechanism

5.2 重金属与吸附剂的相互作用

现今,排放的重金属废水中可能存在含有无机物和有机物的复合污染物,这些复合污染物之间会产生相互作用。因此,重金属的复合污染相比于单一污染处理更难。通过对文献进行调研,发现配合作用、浓度、组合关系会使吸附表现为协同或竞争效应。竞争作用不仅不利于重金属复合污染物的去除,而且增加了吸附难度。因此,研究重金属废水中复合污染物之间的相互作用可以促进复合污染的高

效去除。

5.2.1 协同作用

当废水中含有多种重金属污染物时,某种重金属的存在利于另外一种污染物的去除称为协同作用^[73]。静电引力、氢键以及 $\pi-\pi$ 相互作用力对协同作用有影响。Wu等^[73]采用磁性生物炭吸附水体中镉与砷时,发现当吸附剂先吸附砷时,会导致吸附剂负电荷密度增加使其对镉的吸附效果更好。因此,研究协同作用可提高重金属废水的处理效果。

表 4 化学吸附常见官能团

Table 4 Common functional groups in chemical adsorption

官能团类别	官能团名称	红外谱峰位置/cm ⁻¹
碱性含氧官能团	醌类	C—H: 1 580 ~ 1 620, 1 550 ~ 1 680, 1 650, 1 635, 1 645 C=O: 1 740, 1 688, 1 706, 1 650;
	吡喃酮基	C—H: 3 025; =C—O—C: 1 279
中性含氧官能团	酚羟基	O—H: 300, 3 530, 2 500 ~ 3 620, 3 393, 3 605; C—OH: 1 200 ~ 1 300, 1 000 ~ 1 220, 1 100 ~ 1 400
	氮氧型	N—O—: 1 000 ~ 1 300
含氮官能团	吡咯型	N—H: 1 560, 1 480; C—N: 1 190, 1 250
	吡啶型	C=N: 1 566, 1 512 ~ 1 570, 1 480 ~ 1 610
酸性含氧官能团	羧酸酐	C=O: 1 707, 1 700, 1 705, 1 560, 1 570
	内酯基	C=O: 1 710, 1 760, 1 720, 1 750
	羧基	C=O: 1 600 ~ 1 800, 1 720 ~ 1 750, 1 712, 1 720, 1 710 O—H: 3 500, 3 530

5.2.2 竞争作用

复合污染物会竞争吸附位点,降低吸附剂的去除效果^[74]。Wang 等^[75]采用改性纳米纤维吸附铜和双酚 A,研究发现,当两者共同存在时,铜会竞争—SH 的吸附位点,影响双酚 A 的去除。因此,若要达到去除复合重金属污染物的目的,必须加强竞争作用的研究,控制好溶液体系的 pH 值。

5.3 吸附法的应用

不同材料具有不同的组成部分,一般情况下,重金属离子吸附材料包括无机、有机、微生物与复合吸附剂等类型。

5.3.1 无机吸附剂

Xiong 等^[76]采用磷酸对甘蔗渣进行改性,制备出 PA-SCB 并将其应用于废水中铅的去除,对铅的吸附量为 73.7 mg/g。Hao 等^[77]采用共价结合合成了磁性纳米吸附剂,命名为(MNP-NH₂),并对 Cu²⁺ 进行吸附,最大吸附量为 25 mg/g,虽然吸附量较低,但其具有较好的稳定性和重复利用性。Su 等^[78]采用溶胶-凝胶法制备了羟基磷灰石,并对废水中 U(VI) 进行吸附,最大吸附量为 111.4 mg/g。

5.3.2 有机吸附剂

Ge 等^[79]采用分子印迹技术合成了交联印迹壳聚糖吸附剂,并对废水中铅进行吸附,达到良好的去除效果,模型拟合发现其适合于 Langmuir 和准二级动力学模型。Li 等^[80]通过简单的机械球磨,成功合

成了 2 种富含结构酰胺键的片状 COFs 材料(COF-TP 和 COF-TE),COFs 上的酰胺基团通过多配位作为 Pb²⁺ 捕获的有效吸附位点,单位质量的 COF-TE 上有更多的酰胺基团,使得其对 Pb²⁺ 吸附容量可达 185.7 mg/g,高于 COF-TP 的 140.0 mg/g。

5.3.3 微生物吸附剂

Tsukamoto 等^[81]采用 SRB 生物法处理矿山废水,在 pH = 2.5、T = 6℃ 下对废水中 Fe 的最大去除率为 93%。徐韶足等^[82]研究了拉乌尔菌(*Raoultella sp.*) 对 Cd²⁺ 的吸附作用。结果表明,随着 pH 值增加,菌株对 Cd²⁺ 的吸附量逐渐增加,在 pH = 6.0 时吸附量最大(61.6 mg·g⁻¹),pH 值继续增加,吸附量反而下降。

5.3.4 复合吸附剂

Zayed 等^[83]采用丙烯酸与鱼骨进行聚合制成鱼骨炭吸附剂,并对重金属废水中的铅和镉进行去除,对两者的最大吸附量分别为 855 mg/g 和 785 mg/g。Zhong 等^[84]通过水热法制备了具有 β-酮烯胺连接的磁性共价有机框架(Fe₃O₄@COF(TpPa-1)),对 Cr(VI) 吸附量可达 245.45 mg/g,表现出优异的吸附能力,经过 5 次循环,Fe₃O₄@TpPa-1 的吸附能力仍然保持在一个较高的水平。

当前主要吸附剂的应用见表 5。

5.4 小结

未来研发的吸附剂应具有无污染、价格低、吸附快、选择性好、使用广、吸附容量高与可再生性。

表5 吸附法对重金属的应用

Table 5 Application of adsorption method for heavy metal removal

吸附剂	去除金属	吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	参考 文献
氨基改性 Fe_3O_4 材料	Cu(II)	12. 43	[85]
Fe_3O_4 和 SiO_2 复合材料	Hg(II)	21. 05	[86]
酵母(三乙烯四胺修饰)	Hg(II)	132. 6	[87]
藤黄微球菌	Cd(II)	9. 07	[88]
脱硫弧菌负载沸石	Cu(II)	98. 2	[89]
白腐真菌负载丝瓜瓤	Pb(II)	88. 16	[90]
贵腐霉菌	Pb(II)	107. 1	[91]
侧短芽孢杆菌	Cr(VI)	72. 6	[92]
甲醛改性樟子松锯末	Pb(II)	9. 78	[93]
锯末	Cr(VI)	41. 5	[94]
甲醛改性樟子松	Cd(II)	9. 29	[93]
NaOH 改性桉木纤维	Cd(II)	29. 54	[95]
硫酸改性小麦糠	Cd(II)	43. 1	[96]
改性阴离子交换树脂	Ti(II)	4. 771	[97]
Dowex 50W-x8 树脂	Mn(II)	71. 6	[98]
CNTs-COOH	Cd(II)	2. 02	[99]
MWCNTs	Pb(II)	166	[100]
SWCNT-SH	Hg(II)	131	[101]
PAMAM/CNT	Pb(II)	4870	[102]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}-\text{MWCNTs}$	Pb(II)	67. 259	[103]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$	Pb(II)	21. 55	[104]
Ni-Fe- CO_3 LDH-NGO	Pb(II)	1000	[105]
MgFe-LDH	Pb(II)	476. 247	[106]
CuMgFe-LDH	As(V)	15. 60	[107]

目前,我国环保部门对废水要求资源化利用,但现有吸附剂缺少可控性和设计性,并且分离较困难,因此开发出可再生、可回收、稳定性好以及寿命长的新型吸附剂成为亟需解决的问题。

对复合污染物吸附剂的研究较少。近年以来,废水的成分越来越复杂,需要能解决复合污染问题的吸附剂,但目前对于复杂重金属废水的处理还处于起步阶段,因此,对复合污染物去除的研究也应成为新型吸附剂的研发重点。

对于吸附剂的研发,还要重视工艺与成本等问题,成本与工艺控制不好,新型吸附剂会很难得到推广与应用。

6 思考与展望

尽管重金属废水处理技术已得到较大的发展,但普遍存在运行成本高、处理不彻底、可能造成二次污染等问题。随着重金属废水污染成为全世界最严重的污染问题之一,研发新型废水处理技术与工艺已成为当今学者亟需解决的问题。

针对目前许多重金属废水环境科学与工程问题,应进一步优化和简化重金属废水处理技术,减少二次污染并加强水处理技术机理研究,注重重金属回收工艺,以期实现重金属废水的“零排放”,并取得良好的经济、社会效益。对于水资源复合污染问题,重金属废水联合处理技术可达到更好的处理效果,因此,需加强联合工艺的研究并应用于实际废水。以后的深入研究,主要体现在以下几个方面。

1) 运用交叉学科的知识,完善重金属废水修复工艺,以此建立重金属污染废水修复工艺资源库,便于快速应对突发的重金属污染。

2) 在易受污染区域,建立长期的重金属废水环境检测生态站,研究该区域常见的重金属污染类型,为重金属废水修复提供基础保障,使重金属废水处理技术更加适用于我国的水体污染。

3) 当今,实际重金属废水的污染物浓度偏低,而实验室研发的水处理技术对低浓度重金属废水的处理不佳,应结合国家对生态环境改善所制订的相关标准,开发出适用于实际重金属废水的处理技术,以满足我国对重金属工业废水的排放限值。

4) 应注重基础研究,研究水处理技术的修复机理,增强重金属的选择性,开发出针对不同重金属污染的水处理技术。

5) 对于复杂的污染,单一技术都具有一定局限性,应将成熟的水处理技术联合使用,使各技术的优势叠加,缺点相互抵消,以满足实际废水的处理。在重金属废水处理领域,复合技术将具有更好的应用前景。

6) 目前,对水处理技术的评价,多以重金属的去除效率与去除动力学为关键指标,而忽略了处理技术所引发的环境效应,因此,在研究中要注重环境效应,以免二次污染的发生。

综上,科学有效的水处理技术应基于环境、经济、技术等多方面进行研究,对重金属废水的快速检测以及制订科学的治理方法成为亟需解决的问题。

未来,水处理技术应朝着有效、绿色、及时、经济的方向发展。

[参考文献]

- [1] 徐艳, 吴万富, 史德强, 等. 含铁吸附、絮凝剂在水资源砷污染治理中的应用进展 [J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2015, 24(6): 453-459.
XU Yan, WU Wanfu, SHI Deqiang, et al. Progress in the application of iron-containing adsorbents and flocculants in the treatment of arsenic pollution in water resources [J]. Journal of Yunnan Minzu University (Natural Science Edition), 2015, 24(6): 453-459.
- [2] 刘恩光, 赵彦龙, 宁增平, 等. 突发性水体重金属污染应急处理处置技术研究进展[J]. 地球与环境, 2022, 50(2): 281-290.
LIU Enguang, ZHAO Yanlong, NING Zengping, et al. Research progress on emergency disposal technology for sudden heavy metal pollution in water bodies [J]. Earth and Environment, 2022, 50(2): 281-290.
- [3] 张晓健, 陈超, 米子龙, 等. 饮用水应急除镉净水技术与广西龙江河突发环境事件应急处置[J]. 给水排水, 2013, 49(1): 24-32.
ZHANG Xiaojian, CHEN Chao, MI Zilong, et al. Emergency cadmium removal technology for drinking water and emergency response to environmental incidents in the Longjiang River, Guangxi [J]. Water & Wastewater Engineering, 2013, 49(1): 24-32.
- [4] 张晓健. 甘肃陇星锑污染事件和四川广元应急供水[J]. 给水排水, 2016(10): 9-20.
ZHANG Xiaojian. Antimony pollution incident in Gansu Longxing and emergency water supply in Guangyuan, Sichuan [J]. Water & Wastewater Engineering, 2016(10): 9-20.
- [5] 董文艺, 王延辉, 张先炳, 等. 加载絮凝—污泥回流工艺处理重金属废水的研究 [J]. 水利水电技术, 2012, 43(8): 37-41.
DONG Wenyi, WANG Yanhui, ZHANG Xianbing, et al. Study on the treatment of heavy metal wastewater by loaded flocculation-sludge reflux process [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2012, 43(8): 37-41.
- [6] J L Huisman, G Schouten, C Schultz. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry [J]. Hydrometallurgy, 2006: 106.
- [7] S A Mirbagheri, S N Hosseini. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse [J]. Desalination, 2005, 171(1): 85-93.
- [8] 张晓健. 松花江和北江水污染事件中的城市供水应急处理技术 [J]. 给水排水, 2006, 32(6): 6-12.
ZHANG Xiaojian. Emergency water supply treatment technology in the Songhua River and Bei River water pollution incidents [J]. Water & Wastewater Engineering, 2006, 32(6): 6-12.
- [9] Fenglian Fu, Qi Wang. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review-Science Direct [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
- [10] 骆欣, 顾平, 张光辉. 共沉淀法在水处理中的应用研究进展 [J]. 中国给水排水, 2013, 29(20): 30-34.
LUO Xin, GU Ping, ZHANG Guanghui. Research progress in the application of coprecipitation method in water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(20): 30-34.
- [11] Y J Tu, C K Chang, C F You, et al. Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209-210: 379-384.
- [12] M C Ciardelli, H Xu, N Sahai. Role of Fe(II), phosphate, silicate, sulfate, and carbonate in arsenic uptake by coprecipitation in synthetic and natural groundwater [J]. Water Research, 2008, 42(3): 615-624.
- [13] 于文辉, 刘丛强. 溶液介质条件对 Fe^{3+} 共沉淀去除 Cu^{2+} 的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(5): 939-943.
YU Wenhui, LIU Congqiang. The influence of solution medium conditions on the removal of Cu^{2+} by Fe^{3+} coprecipitation [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23(5): 939-943.
- [14] 赵如金, 吴春笃. 常温铁氧体法处理重金属离子废水研究 [J]. 化工环保, 2005, 25(4): 4.
ZHAO Rujin, WU Chundu. Study on the treatment of heavy metal ion wastewater by room-temperature ferrite method [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2005, 25(4): 4.
- [15] S Kumari, R Sharma, N Kondal, et al. Alkaline earth metal doped nickel ferrites as a potential material for heavy metal removal from waste water [J]. Materials Chemistry and Physics, 2023: 127582.
- [16] R Asadi, H Abdollahi, M Gharabaghi, et al. Effective removal of Zn (II) ions from aqueous solution by the magnetic $MnFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ spinel ferrite nanoparticles with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption [J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(4): 1480-1489.
- [17] 刘亚鹏, 黄卓君, 于胜利, 等. 层状双金属氢氧化物去除废水中重金属的研究 [J]. 工业水处理, 2023, 43(3): 96-104.
LIU Yapeng, HUANG Zhuojun, YU Shengli, et al. Study on the removal of heavy metals in wastewater by layered double metal hydroxides [J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(3): 96-104.
- [18] Q Chen, Y Yao, X Li, et al. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates [J]. Journal of Water Process Engineering, 2018, 26: 289-300.
- [19] W Zeng, W Guo, B Li, et al. Kinetics and mechanistic aspects of removal of heavy metal through gas-liquid sulfide precipitation: A computational and experimental study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124868.

- [20] MaoyouYe, GuojianLi, PingfangYan, et al. Removal of metals from lead-zinc mine tailings using bioleaching and followed by sulfide precipitation [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 1189 - 1196.
- [21] 李航彬, 钱波, 黄聪聪, 等. 钡盐沉淀法处理六价铬电镀废水[J]. *电镀与涂饰*, 2014, 33(9): 391 - 395.
LI Hangbin, QIAN Bo, HUANG Congcong, et al. Treatment of hexavalent chromium electroplating wastewater by barium salt precipitation[J]. *Electroplating and Finishing*, 2014, 33(9): 391 - 395.
- [22] 王群超, 姚晓菲. 钡盐沉淀法处理纳米银工业废水[J]. *四川环境*, 2018, 37(5): 1 - 6.
WANG Qunchao, YAO Xiaofei. Treatment of nano-silver industrial wastewater by barium salt precipitation method[J]. *Sichuan Environment*, 2018, 37(5): 1 - 6.
- [23] 刘芳. 还原沉淀法对含铬重金属废水的处理研究[J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(4): 54 - 59.
LIU Fang. Study on the treatment of chromium-containing heavy metal wastewater by reduction precipitation method[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2014, 36(4): 54 - 59.
- [24] 马士龙, 张明, 王玉川, 等. 两级还原沉淀法处理高浓度含铬废水[J]. *工业水处理*, 2013, 33(7): 54 - 57.
MA Shilong, ZHANG Ming, WANG Yuchuan, et al. Treatment of high-concentration chromium-containing wastewater by two-stage reduction precipitation method[J]. *Industrial Water Treatment*, 2013, 33(7): 54 - 57.
- [25] 柳健, 徐雅迪, 任拥政. 化学沉淀法处理含铅废水的最佳工况研究[J]. *环境工程*, 2015, 33(S1): 25 - 28, 48.
LIU Jian, XU Yadi, REN Yongzheng. Optimal condition study on the treatment of lead-containing wastewater by chemical precipitation method [J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(S1): 25 - 28, 48.
- [26] 张晓樵. 生活垃圾焚烧飞灰毒性浸出规律及水洗预处理废水资源化处理探索[D]. 上海: 上海大学, 2015.
ZHANG Xiaoqiao. Toxicity leaching law of municipal solid waste incineration fly ash and exploration of wastewater resource treatment in washing pre-treatment[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015.
- [27] 曹向东. 水泥磨磨及综合利用的优化改造[D]. 北京: 北京工业大学, 2012.
CAO Xiangdong. Optimization and reconstruction of cement grinding and comprehensive utilization [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2012.
- [28] 李亚林, 刘蕾, 李福举, 等. Na_2S -重金属捕集剂(DTC)协同处理酸性含铬废水[J]. *现代化工*, 2017, 37(5): 106 - 110.
LI Yalin, LIU Lei, LI Fujun, et al. Treatment of acidic chromium-containing wastewater by Na_2S -heavy metal capture agent (DTC) synergistic treatment [J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(5): 106 - 110.
- [29] 范庆玲, 郭小甫, 袁俊生. 化学沉淀法去除飞灰浸取液中重金属的研究[J]. *河北工业大学学报*, 2019, 48(3): 21 - 26.
FAN Qingling, GUO Xiaofu, YUAN Junsheng. Study on the removal of heavy metals in fly ash leachate by chemical precipitation method [J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 2019, 48(3): 21 - 26.
- [30] 张学洪, 王敦球, 程利, 等. 铁氧体法处理电解锌厂生产废水[J]. *环境科学与技术*, 2003, (1): 36 - 37, 65.
ZHANG Xuehong, WANG Dunqiu, CHENG Li, et al. Treatment of production wastewater from electrolytic zinc plants by ferrite method [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, (1): 36 - 37, 65.
- [31] 张学洪, 吕炳南. 含氰含铬电镀废水处理技术的研究[J]. *哈尔滨建筑大学学报*, 1999, 32(6): 27 - 30.
ZHANG Xuehong, LYU Bingnan. Study on the treatment technology of cyanide-containing chromium electroplating wastewater [J]. *Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture*, 1999, 32(6): 27 - 30.
- [32] 张志军, 李玲, 朱宏, 等. 化学沉淀法去除电镀废水中铬的实验研究[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(7): 96 - 97, 131.
ZHANG Zhijun, LI Ling, ZHU Hong, et al. Experimental study on the removal of chromium in electroplating wastewater by chemical precipitation method [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(7): 96 - 97, 131.
- [33] 何选明, 周清梅, 韩军. 粉煤灰对焦化废水总铬去除的影响[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(7): 13 - 16.
HE Xuanming, ZHOU Qingmei, HAN Jun. The influence of fly ash on the removal of total chromium from coking wastewater [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2009, 31(7): 13 - 16.
- [34] 李笛, 张发根, 曾振祥. 矿酸性废水中微量有害重金属元素的中和沉淀去除[J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2012, 34(2): 79 - 84.
LI Di, ZHANG Fagen, ZENG Zhenxiang. Neutralization and precipitation removal of trace toxic heavy metal elements in mine acidic wastewater [J]. *Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition)*, 2012, 34(2): 79 - 84.
- [35] 韩杯芬, 陈小娟, 褚淑祎, 等. 交联阳离子淀粉螯合剂用于重金属离子的处理[J]. *水处理技术*, 2005(4): 45 - 47.
HAN Huaifen, CHEN Xiaojuan, CHU Shuyi, et al. Treatment of heavy metal ions with cross-linked cationic starch chelating agent [J]. *Technology of Water Treatment*, 2005(4): 45 - 47.
- [36] M Gheju, I Balcu. Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations [J]. *Journal of hazardous materials*, 2011: 196.
- [37] 彭人勇, 姚建霞. 铁氧体法处理高浓度化学镀镍废水的研究[J]. *工业水处理*, 2011, 31(7): 67 - 70.
PENG Renyong, YAO Jianxia. Research on the treatment of high concentration chemical nickel plating wastewater by ferrite method [J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, 31(7): 67 - 70.

- [38] 常军霞, 王三反, 陈霞. 铁氧体共沉淀法处理含 Ni^{2+} 废水的研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(3): 46-48.
CHANG Junxia, WANG Sanfan, CHEN Xia. Study on the treatment of Ni^{2+} containing wastewater by ferrite coprecipitation method[J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(3):46-48.
- [39] 常军霞, 王三反, 王挺, 等. 化学共沉淀-铁氧体法对含铬废水的处理工艺[J]. 净水技术, 2010, 29(6):36-39.
CHANG Junxia, WANG Sanfan, WANG Ting, et al. Treatment of chromium-containing wastewater by chemical co-precipitation-ferrite method [J]. Water Purification Technology, 2010, 29(6):36-39.
- [40] 杨群, 宁平, 陈芳媛, 等. 铁氧体法处理沉镍残液研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(8):93-96.
YANG Qun, NING Ping, CHEN Fangyuan, et al. Research on the treatment of nickel sinking residue by ferrite method [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010,32(8):93-96.
- [41] I Ntwampe. Efficiency of a flocculent consisting of bentonite clay and fly ash for the removal of pollutants in AMD[J]. Water Practice & Technology, 2022, 17(3): 661-674.
- [42] 朱四琛, 孙永军, 孙文全, 等. 絮凝法在重金属废水处理中的研究进展与应用[J]. 净水技术, 2018, 37(11): 40-50.
ZHU Sichen, SUN Yongjun, SUN Wenquan, et al. Research progress and application of flocculation method in the treatment of heavy metal wastewater [J]. Water Purification Technology, 2018, 37(11): 40-50.
- [43] 陆曦, 刘鉴雯, 周晟葆, 等. 基于重金属去除功能的改性淀粉絮凝剂的研究进展[J]. 南京工业大学学报:自然科学版, 2021, 43(5):547-552.
LU Xi, LIU Jianwen, ZHOU Shengbao, et al. Research progress of modified starch flocculant for heavy metal removal[J]. Journal of Nanjing Tech University(Natural Science Edition), 2021, 43(5): 547-552.
- [44] 徐龙乾, 刘树丽, 徐晓军, 等. 电絮凝法在重金属废水处理中钝化机理的研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(12): 33-37.
XU Longqian, LIU Shuli, XU Xiaojun, et al. Research progress on passivation mechanism of electroflocculation method in heavy metal wastewater treatment [J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(12): 33-37.
- [45] 于栋, 罗庆, 苏伟, 等. 重金属废水电沉积处理技术研究及应用进展[J]. 化工进展, 2020, 39(5): 1938-1949.
YU Dong, LUO Qing, SU Wei, et al. Research progress and application of heavy metal wastewater treatment technology by electrodeposition[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(5): 1938-1949.
- [46] T Ölmez. The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2-3): 1371-1378.
- [47] Y Li, X Zeng, Y Liu, et al. Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation [J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31(1): 91-95.
- [48] C Qing, A Yu. Preparation of macromolecular heavy metal coagulant and treatment of wastewater containing copper[J]. Water environment research, 2007, 79(6): 587-592.
- [49] H Kaşgöz, S Özgümüş, M Orbay. Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions[J]. Polymer, 2003, 44(6): 1785-1793.
- [50] 祝瑄, 杨志超, 滕青, 等. 微生物絮凝剂对废水中黄药和铅离子的去除[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(5): 978-987.
ZHU Xuan, YANG Zhichao, TENG Qing, et al. Removal of berberine and lead ions from wastewater by microbial flocculant [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2022, 51(5): 978-987.
- [51] 张云, 向地玖, 余玲, 等. 微生物絮凝剂对 Cr 的去除性能研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(2): 57-61.
ZHANG Yun, XIANG Dijiu, YU Ling, et al. Research on the removal performance of Cr by microbial flocculant[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(2): 57-61.
- [52] I Kabdaşlı, T Arslan, T Ölmez-hancı, et al. Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 165(1-3): 838-845.
- [53] R R Navarro, S Wada, K Tatsumi. Heavy metal precipitation by polycation-polyanion complex of PEI and its phosphonomethylated derivative[J]. Journal of hazardous materials, 2005, 123(1-3): 203-209.
- [54] A K Golder, A K Chanda, A N Samanta, et al. Removal of Cr (VI) from aqueous solution: electrocoagulation vs chemical coagulation[J]. Separation Science and Technology, 2007, 42(10): 2177-2193.
- [55] F H Wang, YX Ji, J J Wang. Synthesis of heavy metal chelating agent with four chelating groups of N1, N2, N4, N5-tetrakis (2-mercaptoethyl) benzene-1, 2, 4, 5-tetracarboxamide (TMBT-CA) and its application for Cu-containing wastewater[J]. Journal of hazardous materials, 2012, 241: 427-432.
- [56] M D Machado, S Santos m, C Gouveia, et al. Removal of heavy metals using a brewer's yeast strain of Saccharomyces cerevisiae: the flocculation as a separation process[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(7): 2107-2115.
- [57] K S Sousa, E C Silva Filho, C Airoldi. Ethylenesulfide as a useful agent for incorporation into the biopolymer chitosan in a solvent-free reaction for use in cation removal[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(13): 1716-1723.
- [58] A Maleki, E Pajootan, B Hayati. Ethyl acrylate grafted chitosan for heavy metal removal from wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 51: 127-134.

- [59] F G M Borsagli, A A Mansur, P Chagas, et al. O-carboxymethyl functionalization of chitosan: complexation and adsorption of Cd (II) and Cr (VI) as heavy metal pollutant ions [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2015, 97: 37–47.
- [60] T Hajeeth, P Sudha, K Vijayalakshmi, et al. Sorption studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using cellulose grafted with acrylonitrile monomer[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 66: 295–301.
- [61] W Maatar, S Boufi. Poly (methacrylic acid-co-maleic acid) grafted nanofibrillated cellulose as a reusable novel heavy metal ions adsorbent[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 126: 199–207.
- [62] N A Abdelwahab, N S Ammar, H S Ibrahim. Graft copolymerization of cellulose acetate for removal and recovery of lead ions from wastewater[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 79: 913–922.
- [63] H J Mansoorian, A H Mahvi, A J Jafari. Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process; influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 135: 165–175.
- [64] E Gilpavas, I Dobrosz-Gómez, M Gómez-García. The removal of the trivalent chromium from the leather tannery wastewater; the optimisation of the electro-coagulation process parameters [J]. *Water Science and Technology*, 2011, 63(3): 385–394.
- [65] Z Zheng, D L Santangelo, G T Brink, et al. On the drug adsorption capacity of SBA-15 obtained from various demetation protocols[J]. *Materials Letters*, 2014, 131(15): 186–189.
- [66] Y Guo, J Qi, S Yang, et al. Adsorption of Cr(VI) on micro-and mesoporous rice husk-based active carbon[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003.
- [67] Z H Huang, X Zheng, W Lv, et al. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solution on low-temperature exfoliated graphene nanosheets[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2011, (12): 27.
- [68] Y Chen, Y F Song. Highly selective and efficient removal of Cr (VI) and Cu(II) by the chromotropic acid-intercalated Zn–Al layered double hydroxides[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(12): 4436–4442.
- [69] O HAMOUZ, S A Ali. Novel cross-linked polyphosphonate for the removal of Pb^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012.
- [70] L Zhu, D Shen, K H Luo. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials; Species, mechanisms and modification methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122102.
- [71] H J Hong, J Ryu, I S Park, et al. Investigation of the strontium (Sr(II)) adsorption of an alginate microsphere as a low-cost adsorbent for removal and recovery from seawater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 165: 263–270.
- [72] 黄钰坪, 王登辉, 惠世恩, 等. 生物炭材料吸附 VOCs 研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(2): 40–53.
- [73] HUANG Yuping, WANG Denghui, HUI Shien, et al. Research progress on the adsorption of VOCs by biochar materials [J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(2): 40–53.
- [74] J Wu, D Huang, X Liu, et al. Remediation of As(III) and Cd (II) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348(15): 10–19.
- [75] Euvrard, N Morin-Crini, C Druart, et al. Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters[J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2016, 12(1): 1826–1838.
- [76] D Wang, J Wang. Electrospinning polyvinyl alcohol/silica-based nanofiber as highly efficient adsorbent for simultaneous and sequential removal of Bisphenol A and Cu (II) from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 714–726.
- [77] W L Xiong, J Zhang, J X Yu, et al. Competitive adsorption behavior and mechanism for Pb^{2+} selective removal from aqueous solution on phosphoric acid modified sugarcane bagasse fixed-bed column[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 124: 75–83.
- [78] Y M Hao, C Man, Z B Hu. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1–3): 392–399.
- [79] M Su, D C Tsang, X Ren, et al. Removal of U (VI) from nuclear mining effluent by porous hydroxyapatite; evaluation on characteristics, mechanisms and performance[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 112891.
- [80] H Ge, T Hua, X Chen. Selective adsorption of lead on grafted and crosslinked chitosan nanoparticles prepared by using Pb^{2+} as template[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 225–232.
- [81] G Li, J Ye, Q Fang, et al. Amide-based covalent organic frameworks materials for efficient and recyclable removal of heavy metal lead (II)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 822–830.
- [82] T Tsukamoto, H Killion, G Miller. Column experiments for microbiological treatment of acid mine drainage; low-temperature, low-pH and matrix investigations[J]. *Water Research*, 2004, 38(6): 1405–1418.
- [83] 徐韶足, 王瑶, 毕文龙, 等. 一种改性微生物吸附剂的制备及其对镉离子的吸附特性[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(4): 1342–1350.
- XU Shaozu, WANG Yao, BI Wenlong, et al. Preparation of a modified microbial adsorbent and its adsorption characteristics for cadmium ions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 41(4): 1342–1350.

- their solutions [J]. *Ecological Engineering*, 2013, 61: 390 – 393.
- [84] X Zhong, Z Lu, W Liang, et al. The magnetic covalent organic framework as a platform for high-performance extraction of Cr (VI) and bisphenol a from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122353.
- [85] SH Huang, D H Chen. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1): 174 – 179.
- [86] C Wang, S Tao, W Wei, et al. Multifunctional mesoporous material for detection, adsorption and removal of Hg^{2+} in aqueous solution [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(22): 4635 – 4641.
- [87] G Bayramoglu, A Akbulut, I Acikgoz-Erkaya, et al. Uranium sorption by native and nitrilotriacetate-modified *Bangia atropurpurea* biomass: kinetics and thermodynamics [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2018, 30(1): 649 – 661.
- [88] F Haq, M Butt, H Ali, et al. Biosorption of cadmium and chromium from water by endophytic *Kocuria rhizophila*: equilibrium and kinetic studies [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(42): 19946 – 19958.
- [89] I H Kim, JH Choi, J O Joo, et al. Development of a microbe-zeolite carrier for the effective elimination of heavy metals from seawater [J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2015, 25(9): 1542 – 1546.
- [90] M Iqbal, R Edyvean. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium* [J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(2): 217 – 223.
- [91] T Akar, S Tunali, I Kiran. *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb (II) from aqueous solutions [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, 25(3): 227 – 235.
- [92] A Zouboulis, M Loukidou, K Matis. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils [J]. *Process biochemistry*, 2004, 39(8): 909 – 916.
- [93] V C Taty-Costodes, H Fauduet, C Porte, et al. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 105(1 – 3): 121 – 142.
- [94] S Gupta, B V Babu. Removal of Toxic Metal Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Sawdust as Adsorbent: Equilibrium, Kinetics and Regeneration Studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(2 – 3): 352 – 365.
- [95] S Q Memon, N Memon, Shah S W, et al. Sawdust—a green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(1): 116 – 121.
- [96] J Vagheti, E C Lima, B Royer, et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(1): 270 – 280.
- [97] Y G Zeng, L Li. Study on treatment of heavy metal ions of chemical wastewater by ion exchange resin; proceedings of the Advanced Materials Research, F, 2014 [C]. *Trans Tech Publ*.
- [98] Nomngongo, Ngila, Msagati, et al. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cobalt, manganese, and silver in ethanol using dowex 50W-x8 cation exchange resin [J]. *Separation Science and Technology*, 2014, 49(12): 1848 – 1859.
- [99] F A Al-Khaldi, B Abusharkh, M Khaled, et al. Adsorptive removal of cadmium (II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 204: 255 – 263.
- [100] A Farghali, H Abdel Tawab, S Abdel Moaty, et al. Functionalization of acidified multi-walled carbon nanotubes for removal of heavy metals in aqueous solutions [J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2017, 7(2): 101 – 111.
- [101] N M Bandaru, NReta, H Dalal, et al. Enhanced adsorption of mercury ions on thiol derivatized single wall carbon nanotubes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 534 – 541.
- [102] B Hayati, A Maleki, F Najafi, et al. Synthesis and characterization of PAMAM/CNT nanocomposite as a super-capacity adsorbent for heavy metal (Ni^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Co^{2+}) removal from wastewater [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 224: 1032 – 1040.
- [103] LI Jiang, Haitao Yu, X M Zhou, et al. Preparation, characterization, and adsorption properties of magnetic multi-walled carbon nanotubes for simultaneous removal of lead (II) and zinc (II) from aqueous solutions [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2015.
- [104] F Elmi, T Hosseini, S Taleshi M, et al. Kinetic and thermodynamic investigation into the lead adsorption process from wastewater through magnetic nanocomposite Fe_3O_4/CNT [J]. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 2017, 2(1): 1 – 13.
- [105] A Baruah, S Mondal, L Sahoo, et al. Ni-Fe-layered double hydroxide/N-doped graphene oxide nanocomposite for the highly efficient removal of Pb (II) and Cd (II) ions from water [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 280: 120963.
- [106] Y Jia, Z Y Hang, J Fu, et al. A novel magnetic biochar/MgFe-layered double hydroxides composite removing Pb^{2+} from aqueous solution: Isotherms, kinetics and thermodynamics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 567: 278 – 287.
- [107] Y Guo, Z Zhu, Y Qiu, et al. Synthesis of mesoporous Cu/Mg/Fe layered double hydroxide and its adsorption performance for arsenate in aqueous solutions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(5): 944 – 953.

Treatment technology and principle of heavy metal wastewater

FAN Xiaolei^{1,2,3,4,5}, ZHAN Zuotai^{3,4}, GAO Bai^{1,2}, ZHANG Yishuo^{1,2}, SUN Zhanxue^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. School of Water Resource and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

3. Jiangxi Bureau of Geology, Nanchang 330000, China;

4. Jiangxi Geo-Engineering Investment Group Ltd., Nanchang 330000, China;

5. Nuclear Industry Eastern China Construction Engineering Group Co. Ltd., Nanchang 330000, China)

Abstract: Heavy metals in wastewater have the characteristics of refractory, long-term accumulation, toxicity, metabolic difficulties and concealment, which poses a risk to the ecological environment and human health. At present, the commonly heavy metal wastewater treatment methods include dilution method, chemical precipitation method, coagulation-flocculation method and adsorption method. In this paper, the mechanism of heavy metal removal, application advantages and disadvantages and progress of these methods are introduced in detail. It is pointed out that there are some problems such as high operating cost, incomplete treatment and possible secondary pollution. It is believed that the combined treatment technology of wastewater treatment-heavy metal recovery can solve the current compound pollution problem and achieve good economic and social benefits. It is also necessary to strengthen the research on the mechanism of water treatment technology, improve the repair process of heavy metal wastewater, and develop a wastewater treatment technology within the range of heavy metal content suitable for actual discharge. In addition, it is necessary to establish a long-term ecological station for environmental detection in vulnerable areas to provide basic guarantee for the remediation of heavy metal wastewater. Attention should be paid to the environmental effects in water treatment technology evaluation to avoid secondary pollution.

Key words: heavy metals wastewater; water pollution; wastewater treatment; chemical precipitation; coagulation-flocculation method; adsorption method; heavy metals recovery; combined process; secondary pollution

五矿国际所属华铝新材“低强度 + 高延伸”电池箔研发取得新突破

近日,华北铝业新材料科技有限公司电池箔研发与技术储备项目组研发人员另辟蹊径、反向思维,创新工艺技术路线,一款新合金型号产品经过一次少量的样品试制及一次成卷的小批量工艺验证后,取得了初步进展,实现低抗拉强度(190~200 MPa)的同时,延伸率可达4%~5%以上。

华铝新材自成立以来,积极践行中国五矿集团五大核心要义,坚持自主创新的引领作用,在电池箔产品的研发与技术储备方面开展了一系列工作,逐步形成了适应各类市场和客户需求的不同产品谱系,开发了“不同合金类别+不同抗拉强度+不同延伸率”的产品组合。已开发的两种合金系列高性能电池箔新产品,抗拉强度分别达到200 MPa和260 MPa,延伸率分别达到2.5%和3.0%,已成为公司及锂离子电池行业主打产品;抗拉强度 ≥ 240 MPa、延伸率 $\geq 4.0\%$ (延伸率最高可达6.0%以上)的某合金系列高强度高延伸产品,作为技术储备正在进行市场推广。

华铝新材成立两年来,相关产品及成果获得了2项国家发明专利、4项实用新型专利。这一新产品的成功研发,为该公司电池箔研发与技术储备拓展了新的产品谱系,进一步扩大在动力电池箔高端产品方面的市场占有率,巩固动力电池箔细分产品领域的行业地位,满足客户对于高端动力电池箔的产品需求,也为该公司转型升级、拓展市场及提升技术创新平台实力提供了技术保障和支持。

(资料来源:中国有色金属报)