

综合利用与环保

引文格式:吴恒,李佳芮,杨天宇,等. 生物技术在有色冶金废水处理中的应用[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(6):144-151.

WU Heng, LI Jiarui, YANG Tianyu, et al. Application of biotechnology in nonferrous metallurgical wastewater treatment [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6):144-151.

生物技术在有色冶金废水处理中的应用

吴恒^{1,2}, 李佳芮³, 杨天宇³, 黄冰冰⁴, 邢志林¹

(1. 重庆理工大学 化学化工学院, 重庆 400054; 2. 西北农林科技大学 机械与电子工程学院, 陕西 杨凌 712100; 3. 西北农林科技大学 资源与环境学院, 陕西 杨凌 712100; 4. 西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] 有色冶炼废水中含有大量的重金属、难降解有机物、 NH_4^+-N 等,生物处理技术因其成本低和可持续性受到了广泛关注。本文在文献计量分析基础上对不同类型生物技术的性能特点进行了阐述,并对未来生物技术的发展进行了展望。文献计量分析证实采用生物技术冶炼废水是未来的主流技术,但在基础研究方面仍旧缺乏、不够深入;驯化后的 MBR (Membrane bio-reactor) 侧重于去除重金属污水中的氮素和有机物, BF (Biological filter)、SBR (Sequencing batch reactor) 更适用于同时去除包括重金属在内的多种污染物,通过工艺改进、耦合可以有效应对含多种重金属的污水;菌剂技术更加清洁、可持续,不仅可以应对多金属共存的高浓度污水,还可以通过矿化实现有色金属回收,但是应用时需要采取措施加以固定,考察菌株之间的相互竞争、协同关系,探明最优参数;微生物电化学技术、植物-微生物耦合技术、菌藻共生技术是近年来新发展的废水处理技术,三者可以相互耦合形成高效污水处理集成技术体系。未来,构建多技术集成体系和循环经济技术体系是重要的关注方向。

[关键词] 冶金废水; 生物处理技术 (MBR, BF, SBR); 菌剂技术; 微生物电化学技术; 植物-微生物耦合技术; 菌藻共生技术; 技术耦合

[中图分类号] X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2024)06-0144-08
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.017

0 引言

有色金属冶炼工业的快速发展导致了以废水为代表的系列污染物体量逐年增加^[1]。有色金属冶炼工业排放的污水中含有大量的重金属,还存在高浓度的氨氮 (NH_4^+-N) 等污染物,未经处理直接排放会对水体、土壤等造成破坏^[2]。累积的重金属不仅

危害环境,还会对周围的居民健康造成严重的威胁^[3]。因此,国家出台系列政策治理废水,随着“水十条”等相关政策的提出^[4],有色金属冶炼工业面临着严峻的环保挑战,被要求进行提标改造。

有色金属冶炼工业常用的污水处理技术主要分为物理技术、化学技术和生物技术,比如活性炭吸附剂^[5]、电化学技术^[6]和生物膜反应器^[7]。尽管前二者可以大幅削减污水中的重金属等污染物,但是生物处理技术因其成本低、可持续的优点受到广泛关注^[8]。生物处理技术虽然已经被广泛应用于有色冶金废水,但不同的生物反应器对于污染物耐受性存在差异,如何选择反应器及需采取的强化措施都缺乏总结。微生物菌剂技术是生物处理技术中不可

[收稿日期] 2024-07-07

[第一作者] 吴恒(1997—),男,四川南充人,博士,主要从事污水与固废资源化研究。

[基金项目] 国家自然科学基金(52200145);重庆市自然科学基金资助项目(CSTB2022NSCQ-MSX0540)。

或缺的部分,但是相关的应用现状和高效应用策略也鲜见报道;除了常规生物处理技术,近年新兴技术也未见综述,相应的技术特点和优势都不清晰。

基于此,本文对生物技术在有色冶炼废水处理方面的现状进行了整理和归纳。首先,通过相关文献进行计量分析,讨论生物技术的研究热度和热点;其次,比较不同生物反应器的特点,提出各自强化措施;再次,讨论菌剂技术独特优势,提出高效应用策略;最后,对新型技术进行比较讨论,指出潜在发展方向。这些内容为生物处理技术的进一步改进和应用提供了指导性建议。

1 有色冶金污水特点

我国有色金属冶炼工业分布的不均衡,导致有色冶金污水总量和污染物分布不平衡。水重复利用率、回用率和零排放率呈现由西向东逐渐减小的趋势^[9]。有色冶金污水中污染物复杂,主要为重金属、有机污染物、悬浮物、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 等,其中的有机污染物大都属于难降解有机物。需要注意的是,由于工业废水排放量不稳定,这些污染物浓度波动较大,对于处理技术的稳定性具有较高的要求。常见的水质参数 pH 值为 4.0 ~ 9.0,重金属浓度可达 0.1 ~ 10 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度和化学需氧量 (Chemical oxygen demand, COD) 可达 200 ~ 300 mg/L^[10-14]。

2 生物处理技术研究热度

为评估生物处理技术的研究热度,对知网数据库中相关文献进行检索。检索条件为全文精确检索,包含关键词冶炼废水、有色和生物技术。检索获得文献总数 236 篇,基于检索数据进行计量分析,结果如图 1 所示。数据表明,利用生物技术处理有色冶金污水的研究数量逐年增加,基于时间-文献数量所拟合的方程为 $y = 0.66x - 1319.60$, $R^2 = 0.50$,该方程斜率大于 0,表明文献梳理逐年递增,该技术研究热度持续增加。

根据研究层次对文献进行分类,结果见图 2。由图可以看出,属于技术研究的文献数量最多,达到 111 篇,相对而言,属于基础研究、政策研究、应用基础研究的文献数量则较少,说明该技术研究热点侧重于实际应用或者工程应用,对机制方面的研究鲜有关注。微生物机制是生物处理技术的核心内容,可以反映不同参数条件下的微生物活性、丰度差异,

指导制定相对应的运行策略,忽略基础研究将缺乏对生物处理技术改进的理论依据。

根据研究主题对文献进行分类、可视化,结果见图 3。当前生物处理技术的吸附性能是受到广泛关注的热点,利用微生物及其相关制剂可以快速吸附重金属,是一种低成本、高效率的方法。铅、镉、锌、砷是报道较多的几种有色金属,属于近期的研究热点金属。

最后,根据文献类型进行了比较分析(图 4),技术应用及研究型文献占比 96.7%,综述文献仅为 3.3%,说明该技术在应用现状、经验、趋势还缺乏系统性总结和报道。

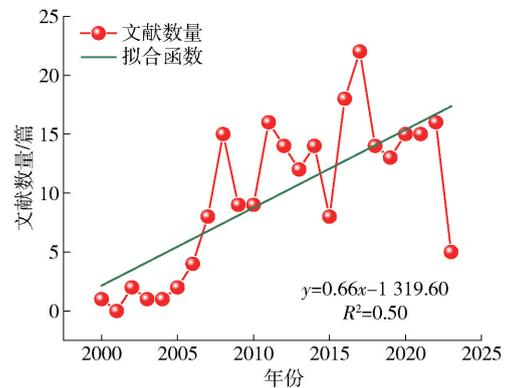


图 1 基于时间序列的文献数量变化

Fig. 1 Changes in the number of literature based on time

3 常规生物处理技术

常规生物处理技术主要依赖于功能微生物,包括水解微生物、硝化微生物、反硝化微生物,通过固定措施将特定功能微生物稳定富集在反应器中,借助微生物的生命代谢过程实现对 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 等污染物的去除。根据不同的运行方式、结构设计,常用的反应器可以分为膜生物反应器 (Membrane bio-reactor, MBR)、生物滤池 (Biological filter, BF)、序批式反应器 (Sequencing batch reactor, SBR) 等^[15]。

MBR 具有占地面积小、出水水质稳定、污泥浓度高等特点,具有处理高浓度 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 污水的潜力。稀土冶炼污水属于典型的高盐、高 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 废水,通过持续梯度驯化可以构建耐受 51.02 g/L 含盐量的 MBR,这证实了通过驯化策略可以提高 MBR 耐受性,这是应对高难污水的必要前提^[16]。此外,袁野

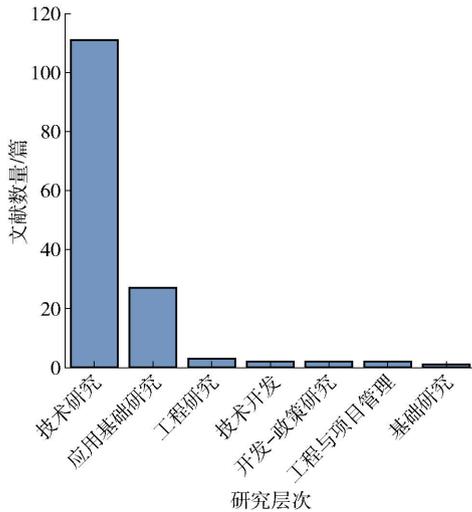


图2 基于研究层次类别的文献数量变化
Fig.2 Changes in the number of literature based on research level categories

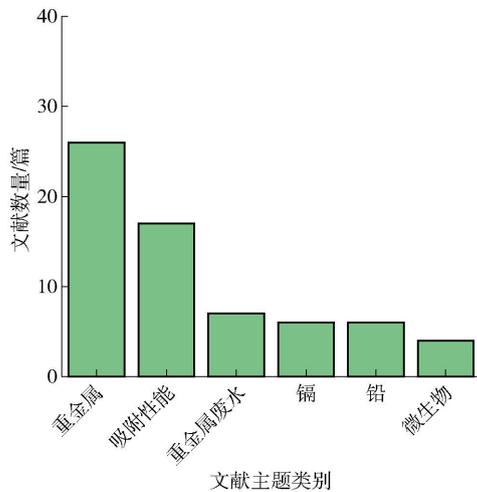


图3 基于文献主题类别的文献数量变化
Fig.3 Changes in the number of literature based on literature topic categories

等^[17]也考察了驯化策略在钨冶炼废水处理中的效果,构建的 MBR 可以耐受 5% 的盐度,在进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 50 ~ 55 mg/L、COD 180 ~ 200 mg/L 的浓度条件下分别实现了 90%、78% 的去除率。这证实了 MBR 在高浓高度重金属胁迫下去除氮、有机物的可行性,然而,在 MBR 运行过程中,特别是在高盐度条件下,容易发生膜污染,随着跨膜压差增加,膜表面污染也逐渐增加^[18],建议采取曝气清洗 + 超声清洗 + 次氯酸钠清洗 + 氢氧化钠清洗 + 盐酸清洗的措施进行

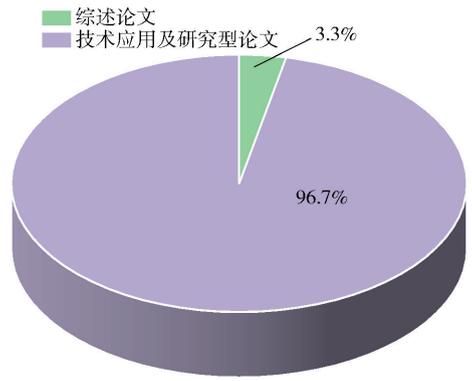


图4 综述型论文和研究型论文数量占比
Fig.4 Proportion of review articles and research articles

清洗^[19]。

相比于 MBR, BF 具有耐冲击负荷、易于改造的特点,常被应用于污水处理厂的提标改造。通过调节曝气量,可以提升 BF 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果,在 200 mg/L 的高 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 条件下,该技术可以将铍的浓度从 50 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 削减至 5 $\mu\text{g/L}$,应用潜力巨大^[20]。通过更换填料处置复杂污水可提高 BF 的性能,比如多金属共存的酸性冶炼废水富含形成螯合物的难降解有机物,其处置是一项巨大的挑战,结合磁性材料和 BF,构建磁性厌氧 BF,可实现在 COD 970.4 mg/L、 F^- 170.89 mg/L、 Cd^{2+} 0.76 mg/L 的条件下,废水中 COD、 F^- 、 Cd^{2+} 的去除率分别超过 60%、70%、90%,与未添加磁性载体的厌氧 BF 相比,去除率分别提高了 7.84%、7.37% 和 1.32%^[21]。

但是,在应对低浓度有机物污水时微生物会因为电子供体的缺乏而无法有效去除污染物,需要采取措施提高微生物活性,比如外加碳源,该措施会产生额外的成本,并且投加量一般难以准确控制,存在出水超标的风险。为解决这一问题,胡青^[22]利用厌氧颗粒污泥技术(Anaerobic granular sludge, AGS)结合 SBR 处理低碳源的含硒(7.9 mg/L)和镉(11.2 mg/L)的酸性废水。在 COD 浓度仅为 100 mg/L 的情况下,成功去除了硒和镉,去除率分别达到 97.07% ± 3.17% 和 96.67% ± 2.70%。需要指出的是,该技术后期运行不稳定,因此还应关注持续稳态构建的问题。罗小娟等^[23]提出了 AGS - SBR - MBR 法提高技术稳定性,在进水浓度为 COD 600 mg/L、总氮(Total nitrogen, TN)60 m/L 和总磷(Total

phosphorus, TP) 4 mg/L 的条件下, 经过稳定运行后, 去除率分别可达 99.0%、79.3%、91.1%。

以上分析可以看出, MBR 驯化后可以高效去除重金属污水中的常规污染物, 但是需要控制膜污染; 此外, BF、SBR 更适用于同时去除重金属和常规污染物。在复杂的有色冶炼废水处理过程中, 将 MBR 与 BF 或 SBR 工艺耦合更为有效。

4 菌剂生物处理技术

微生物菌剂技术是利用从极端环境(比如高盐、高 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 等)中筛选、分离、纯化得到的菌株进行扩培, 通过冷冻干燥等手段将其制成富有活性的菌剂, 在应用时只需要投加激活剂或者提供适宜的生长环境, 就可以快速发挥作用, 实现对污染物的去除^[24]。不同菌剂组分具有不同特性, 与污染物的相互作用也各有差异, 主要包括吸附、双电层作用、吸附架桥作用、网捕作用以及重金属捕捉作用^[25]。卢圆等^[26]从土壤中获得了一株尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*), 通过单因素实验证实该菌株可以耐受 400 mg/L 的镉, 通过诱导矿化还可以实现 99.16% 的回收。此外, 沈吉利^[27]发现黏质沙雷氏菌(*Serratia marcescens*)可以同时吸附镉和镍, 最大去除率分别为 90.12%、95.86%, 也有报道^[28]指出该菌株具有吸附重钇稀土离子的能力。细菌可以控制产生的矿物质(如碳酸钙等)类型来调节重金属矿化过程, 图 5 显示了微生物实现矿化排出重金属的机制^[29]。这些研究证实了微生物菌剂是一种更为清洁、可持续的技术, 具有应对复杂污染物和多种金属共存的潜力。

为了提高其应用效果, 刘伟^[30]将其与石灰中和技术相结合, 发现可将水中的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 浓度分别降低至 0.03 mg/L、0.1 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L, 满足 GB3838—2002 中规定的三类标准。此外, 不同菌株组合也是一种提高应用效果的有效措施。嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)、嗜酸性氧化硫硫杆菌(*Acidithiobacillus thiooxidans*)的组合被证实可以有效去除 93.53% 铂和 92.48% 钯, 远高于单一菌株的效果, 当双菌株结合纳米零价铁, 则可以完全去除这些重金属^[31]。还需要指出的是, 除了对重金属吸附菌株的组合, 还可以与其他脱氮菌株相结合, 例如不动杆菌属(*Acinetobacter*)^[32], 实现对不同类型污染物一

步式去除。

目前, 菌剂技术也已实现了规模化应用, 大冶有色金属有限责任公司将原有的石灰-铁盐法去除铜冶炼废水中的重金属改为了投加菌剂, 不仅将出水中的重金属控制在 GB 25467—2010 标准要求以下, 还减少了 68.1%~76.9% 的废渣^[33], 证实了该技术应用潜力巨大。但是菌剂应用时应考虑其最优条件, 包括 pH 值、温度、投加量以及耐受浓度, 以提高污染物脱除效率。此外, 在污水中应用时需要采用固定措施, 壳聚糖包埋是菌剂常用方法, 既可以固定、富集微生物, 又可以提供稳定碳源^[34]。

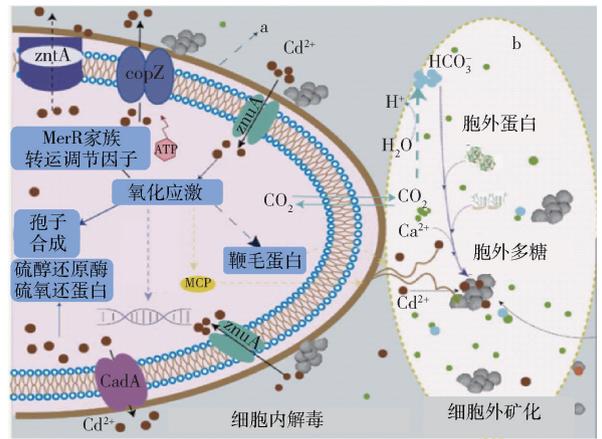


图 5 贝莱斯芽孢杆菌(*Bacillus velezensis*)实现重金属矿化的主要代谢过程^[29]

Fig. 5 Main metabolic processes of heavy metal mineralization achieved by *Bacillus velezensis*

5 新型生物处理技术

为了应对愈发严峻的环保形势, 推动工业污染治理可持续发展, 一些兼具清洁、可持续、高效等多种优势的新型技术被提出, 其均有一个共同点, 就是可以回收重金属或者生产资源, 形成循环经济技术体系。大致可以分为三类: 微生物电化学技术、植物-微生物耦合技术、菌藻共生技术。微生物电化学技术主要依赖于微生物间的电子传递过程, 根据电子传递方式可以分为微生物电解池(Microbial electrolysis cell, MEC)和微生物燃料电池(Microbial fuel cell, MFC), 前者通过外部施加电极电势, 从而获得了更高的传质效果和污染物去除性能, 而后者则可以利用污染物进行发电^[35]。MFC 在应对含有高浓度 COD 和 Cu^{2+} 的废水时, 可以分别实现 41.6%、

88.5% 的去除率,并将 Cu^{2+} 还原成单质进行回收^[36]。当将 MEC 和 MFC 相耦合,利用 MFC 给 MEC 供电,形成自维持系统, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 去除率分别提高至 89.6%、99.2%、89.7%、98.3%,可实现多金属的同时去除和还原,无需额外成本^[36]。

植物也具有吸附重金属的潜力。周金华等^[37]在受到多种重金属污染(砷、镉、铬、铅)的土壤中种植了灰藜(*Chenopodium album* L.)、萝卜(*Raphanus sativus* L.)、苜蓿(*Medicago Sativa* L.)、续断菊(*Sonchus asper* L.)、燕麦(*Avena sativa* L.)、救荒野豌豆(*Vicia sativa* L.)、油菜(*Brassica napus* L.)等7种植物,通过对植物组织中的重金属测定分析发现这些植物均可以富集、吸收重金属。其中救荒野豌豆中的重金属集中在地上部分,更利于实际应用,对该植株地上部分进行采集收割,可以快速实现重金属的回收和清除。如图6所示,一些研究也发现微生物可以和植物根系构建共生微体系,通过共代谢过程实现各类污染物的协同去除^[38]。

微藻技术也是近年来兴起的污水处理技术,主要通过微藻的自身代谢作用,实现对污水中 NH_4^+ -N、TP 和 COD 的去除。微藻可以生产生物资源,比如生物质、蛋白质、脂类等,是很多饲料、化工产品的原材料,因而受到众多研究人员青睐^[39],是一种低碳、可持续技术。小球藻(*Chlorella vulgaris* UTEX 265)在进水镍、锌、钴、铬浓度分别为 81.75 mg/L、0.29 mg/L、99 mg/L 和 25 mg/L 条件下,可以实现四重金属完全去除,这证实了微藻在重金属污水中应用的可行性。此外,将微藻与功能菌相互共培养,可以构建菌藻共生体系。通过共培养芽孢杆菌(*Bacillus* sp.)、微球菌(*Micrococcus* sp.)、栅藻(*Scenedesmus acutus*)和小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*),可以耐受并有效去除 200 mg/L Pb^{2+} 和 1.5 mg/L Cd^{2+} ,比单一菌株或者微藻的去除率高 30%~33%^[40]。因此,基于藻菌联合体的生物处理技术可以作为有色金属去除和回收的有效措施。

6 结论与展望

有色冶金废水具有污染物复杂、浓度高的特点,直接排放将对环境造成严重破坏,污水处理的提标改造势在必行。生物处理技术低成本、清洁的特点符合有色冶金工业转型升级的要求,有助于推动有

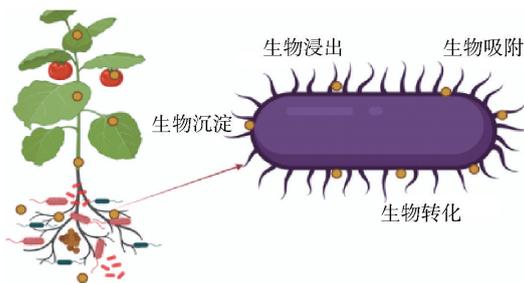


图6 植物根系与微生物相互作用示意图^[41]

Fig. 6 Schematic diagram of the interaction between plant roots and microorganisms

色冶金工业可持续发展。

1) 文献计量分析证实了生物处理技术在有色冶金废水中应用频率逐年递增,热度持续升高,是未来主流技术之一,其中微生物吸附铅、镉、锌、砷是研究热点。另外,统计数据表明,生物处理技术方面的基础研究仍旧缺乏,不够深入,特别是基因水平微生物机制鲜见报道,需要进一步挖掘。

2) 对于常规生物处理技术,目前 MBR 是应用最广泛的一种,但是驯化后的 MBR 更侧重于去除重金属污水中的氮素和有机物,需要注意采用曝气冲洗、超声清洗等措施削弱膜污染;BF、SBR 更适用于同时去除包括重金属在内的多种污染物,通过工艺改进、耦合可以有效应对含多种重金属的污水,比如构建基于磁性材料的 BF,构建 AGS-SBR-MBR。

3) 相比于生物反应器,菌剂技术更加清洁、可持续,其独特优势在于多菌株联合应用,不仅可以应对多金属共存的高浓度污水,还可以通过矿化实现有色金属回收。但是,应用时需要采取措施加以固定,考察菌株之间的相互竞争、协同关系,探明最优参数。

4) 微生物电化学技术、植物-微生物耦合技术、菌藻共生技术是近年来广受青睐的污染治理技术,而且已经被证实在有色冶金废水处理中具有巨大的应用潜力。三者可以相互耦合,利用植物、菌藻共生体强化人工湿地,再辅以电极材料或者外加电极电势,从而形成高效污水处理集成技术体系。未来,构建多技术集成体系和循环经济技术体系是关注的重要方向。

[参考文献]

[1] 张建平. 冶金固废资源化利用现状及发展[J]. 有色冶金设计与研究, 2020, 41(5): 39-42.

- ZHANG Jianping. Status and development of metallurgical solid waste resource utilization [J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2020, 41(5): 39-42.
- [2] 翟继武, 陈宏宇, 王良, 等. 有色金属冶炼废水处理现状和发展趋势[J]. *有色金属设计*, 2021, 48(4): 31-33.
- ZHAI Jiwu, CHEN Hongyu, WANG Liang, et al. Current situation and development trend of wastewater treatment of nonferrous metal smelting [J]. *Nonferrous Metals Design*, 2021, 48(4): 31-33.
- [3] 张淼. 内生菌及根际菌对植物修复铬污染土壤促进作用的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- ZHANG Miao. Promotion on phytoremediation by endophyte and rhizosphere bacteria in chromium-contaminated soil [D]. Harbin Institute of Technology, 2013.
- [4] 卢佳友, 周宁馨, 周志方, 等. “水十条”对工业水污染强度的影响及其机制[J]. *中国人口·资源与环境*, 2021, 31(2): 90-99.
- LU Jiayou, ZHOU Ningxin, ZHOU Zhifang, et al. Effect and mechanism of the “Ten-point Water Plan” on the intensity of industrial water pollution [J]. *China Population, Resources and Environment*, 2021, 31(2): 90-99.
- [5] 冯博, 文洋, 刘丽, 等. 介孔活性炭制备、改性及吸附废水中重金属进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 333-346.
- FENG Bo, WEN Yang, LIU Li, et al. Adsorption of heavy metal ions in wastewater by mesoporous activated carbon [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2024, 52(1): 333-346.
- [6] 黄常亮. 电化学技术在电镀重金属污水处理中的应用研究[J]. *皮革制作与环保科技*, 2023, 4(20): 22-24.
- HUANG Changliang. Application of electrochemical technology in sewage treatment of electroplating heavy metals [J]. *Leather Manufacture and Environmental Technology*, 2023, 4(20): 22-24.
- [7] 吴恒, 赵茜, 李汶鸿, 等. 基于聚己内酯的固相反硝化工艺处理低碳污水动力学特性及经验模型[J]. *安全与环境工程*, 2023, 30(4): 62-268.
- WU Heng, ZHAO Qian, LI Wenhong, et al. Kinetic characteristics and empirical model of solid-phase denitrification process based on polycaprolactone for lowcarbon wastewater treatment [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2023, 30(4): 62-268.
- [8] 杨天宇, 吴恒, 邢志林. 生物反应器在有色冶金废水处理中的应用[J]. *有色设备*, 2024, 38(4): 27-33.
- YANG Tianyu, WU Heng, XING Zhilin. Application of bioreactor in nonferrous metallurgical wastewater treatment [J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment*, 2024, 38(4): 27-33.
- [9] 郑晓明, 张守伟. 中国有色金属工业废水污染特征分析[J]. *中国锰业*, 2017, 35(3): 142-144.
- ZHENG Xiaoming, ZHANG Shouwei. Pollution characteristics of wastewater from nonferrous metals industry in China [J]. *China Manganese Industry*, 2017, 35(3): 142-144.
- [10] 郭磊. 某铅锌冶炼企业废水处理工艺及应用[J]. *有色金属加工*, 2016, 45(3): 64-66, 53.
- GUO Lei. Application of wastewater treatment process in a lead-zinc smelter [J]. *Nonferrous Metals Processing*, 2016, 45(3): 64-66, 53.
- [11] 高宝钗, 易玉龙, 岑家山, 等. 难降解 COD 冶炼废水“近零排放”处理工艺研究[J]. *有色设备*, 2019(1): 6-11.
- GAO Baochai, YI Yulong, CHEN Jiashan, et al. Study on the treatment process of “near-zero emission” refractory COD smelting wastewater [J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment*, 2019(1): 6-11.
- [12] 焦晓斌, 于建忠, 匡乐意, 等. 铅锌冶炼重金属废水生物制剂深度处理及协同脱砷工业实践[J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(1): 79-82, 101.
- JIAO Xiaobin, YU Jianzhong, KUANG Leyi, et al. Removal of heavy metals and Tl in the wastewater from Pb-Zn smelting by biologicals [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(1): 79-82, 101.
- [13] 段雄伟, 周姣连, 陈玉婷, 等. 铅冶炼含砷废水处理生产实践[J]. *湖南有色金属*, 2022, 38(1): 57-59, 74.
- DUAN Xiongwei, ZHOU Jiaolian, CHEN Yuting, et al. Production practice of thallium-containing wastewater treatment in lead smelting [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2022, 38(1): 57-59, 74.
- [14] 钟常明, 王汝胜, 吴昆泽, 等. 铁盐絮凝+MBR处理钨冶炼含砷含氨氮废水[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(5): 1840-1844.
- ZHONG Changming, WANG Rusheng, WU Kunze, et al. Treatment of tungsten smelting wastewater containing arsenic and ammonia nitrogen by ferric salt flocculation + MBR [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(5): 1840-1844.
- [15] 吴悦颖, 王洪臣, 孙娟, 等. 我国城镇污水处理设施脱氮除磷能力现状分析及对策建议[J]. *给水排水*, 2014, 50(S1): 118-122.
- WU Yueying, WANG Hongchen, SUN Juan, et al. Analysis and countermeasures of nitrogen and phosphorus removal capacity of urban sewage treatment facilities in China [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2014, 50(S1): 118-122.
- [16] 简陈生. 高盐氨氮废水 MBR 处理效能及微生物特性研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.
- JIAN Chensheng. Study on MBR treatment efficiency and microbial characteristics of high salt ammonia nitrogen wastewater [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016.
- [17] 袁野. MBR 处理钨冶炼废水性能研究及活性污泥模型的构建[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
- YUAN Ye. Study on the performance of MBR in treating tungsten smelting wastewater and establishment of activated sludge model [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.
- [18] 罗玲. 膜生物反应器(MBR)处理钨冶炼废水效能及膜污染

- 特性研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2021.
- LUO Ling. Study on treatment efficiency and membrane fouling characteristics of Tungsten smelting wastewater by membrane bioreactor (MBR)[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021.
- [19] 王汝胜. 钨冶炼废水 SNDMBR 过程膜污染机理的研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2014.
- WANG Rusheng. Study on the mechanism of membrane fouling in SNDMBR process of tungsten smelting wastewater[D]. Jiangxi University of Science and Technology, 2014.
- [20] 孙芳, 孙卫玲. 曝气生物滤池处理高氨氮含钨废水研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35 (4): 153 - 157.
- SUN Fang, SUN Weiling. Treatment of beryllium containing wastewater with high ammonia concentration by biological aerated filters [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35 (4): 153 - 157.
- [21] 程洋洋. 磁性厌氧生物滤床处理酸性多金属有机物复合冶炼废水的特性分析[D]. 湘潭:湘潭大学, 2014.
- CHENG Yangyang. The characteristic analysis on disposal of acidmulti-metal and organic smelting compositewastewater through the magnetism-anaerobic biofilter [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2014.
- [22] 胡青. 低碳源酸性硒、镉废水生物处理效果及微生物群落特征[D]. 衡阳:南华大学, 2021.
- HU Qing. Biological treatment of acidic selenium and cadmium wastewater with limited carbon source wastewater and the microorganisms community characteristics [D]. University of South China, 2021.
- [23] 罗小娟, 罗凯, 钟招煌, 等. 基于好氧颗粒污泥的膜生物反应器处理离子型稀土冶炼废水[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14 (3): 439 - 446.
- LUO Xiaojuan, LUO Kai, ZHONG Zhaohuang, et al. Treatment of ionic rare earth smelting wastewater by a membrane bioreactor based on aerobic granular sludge[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2023, 14 (3): 439 - 446.
- [24] 袁建华, 赵天涛, 彭绪亚. 极端条件下异养硝化-好氧反硝化菌脱氮的研究进展[J]. 生物工程学报, 2019, 35 (6): 942 - 955.
- YUAN Jianhua, ZHAO Tiantao, PENG Xuya. Advances in heterotrophic nitrification-aerobic denitrifying bacteria for nitrogen removal under extreme conditions [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2019, 35 (6): 942 - 955.
- [25] 王洪涛, 周亚洲. 含重金属废水处理剂 QYXN-801 处理铅冶炼废水的研究[C]//2014 中国水处理技术研讨会暨第 34 届年会, 中国江苏常州, 2014.
- WANG Hongtao, ZHOU Yazhou. Study on the treatment of lead smelting wastewater by heavy metal-containing wastewater treatment agent QYXN-801 [C]//2014 China Water Treatment Technology Symposium and the 34th Annual Meeting, Changzhou, Jiangsu, China, 2014.
- [26] 卢园园, 陈龙照, 余倩怡, 等. 尖孢镰刀菌 (*Fusarium oxysporum*) 诱导矿化回收稀土离子 La(III)[J]. 微生物学报, 2021, 61 (6): 1621 - 1631.
- LU Yuanyuan, CHEN Longzhao, YU Qianyi, et al. *Fusarium oxysporum* induces mineralization recovery rare earth ions Lanthanum [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2021, 61 (6): 1621 - 1631.
- [27] 沈吉利. 粘质沙雷氏菌对典型稀土离子的生物吸附性能及机理分析[D]. 赣州:江西理工大学, 2021.
- SHEN Jili. Biosorption characteristics and mechanism of typical rare earth ions by *Serratia marcescens* [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021.
- [28] 梁长利, 段敏静, 陈陵康, 等. 粘质沙雷氏菌对重钽稀土离子的生物吸附[J]. 中国稀土学报, 2018, 36 (3): 328 - 337.
- LIANG Changli, DUAN Minjing, CHEN Lingkan, et al. Biosorption of Yttrium Base HeavyRare Earth Ions by *Serratia marcescens* [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2018, 36 (3): 328 - 337.
- [29] LI X, SUN M, ZHANG L, et al. Widespread bacterial responses and their mechanism of bacterial metallogenetic detoxification under high concentrations of heavy metals [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 246:114193.
- [30] 刘伟. 新型生物絮凝剂协同处理重金属废水的研究与应用[D]. 昆明:昆明理工大学, 2017.
- LIU Wei. Research and application of bio flocculantfor synergistic treatment of heavy metal wastewater [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [31] 徐琳琳. 嗜酸性硫杆菌协同纳米零价铁深度处理电子行业低浓度重金属废水[D]. 上海:上海第二工业大学, 2021.
- XU Linlin. Advanced treatment of low-concentration heavy metal wastewater in the electronics industry with *Thiobacillus acidophilus* and nano-zero-valent iron [D]. Shanghai: Shanghai Polytechnic University, 2021.
- [32] 吴恒, 张千, 刘向阳, 等. 生物强化方式对生物转盘处理养殖废水效果及生物多样性的影响[J]. 环境科学研究, 2020, 33 (4): 958 - 968.
- WU Heng, ZHANG Qian, LIU Xiangyang, et al. Comparison of swine wastewater treatment performance and microbial diversity of rotating biological contractor with different bioaugmentation methods [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33 (4): 958 - 968.
- [33] 刘祖鹏, 张变革, 曹龙文. 生物制剂法处理铜冶炼重金属废水的研究与应用[J]. 硫酸工业, 2016 (1): 50 - 52.
- LIU Zupeng, ZHANG Biange, CAO Longwen. Research and application in treatment of heavy metal wastewater from copper smelter by biological agent [J]. Sulphuric Acid Industry 2016 (1): 50 - 52.
- [34] 刘亮. 功能型微生物制剂去除水体重金属及其相互作用机制研究[D]. 长沙:湖南大学, 2017.
- LIU Liang. Application of functional microbial agents in aqueous heavymetal removal and the interaction mechanisms [D].

Changsha: Hunan University, 2017.

- [35] WU H, CUI M, YANG N, et al. Aerobic biocathodes with potential regulation for ammonia oxidation with concomitant cathodic oxygen reduction and their microbial communities[J]. *Bioelectrochemistry*, 2022, 144:107997.
- [36] 朱美月. 生物电化学系统处理铜冶炼废水及其产电性能[D]. 常州: 江苏理工学院, 2018.
- ZHU Meiyue. Treatment of copper smelting wastewater by bioelectrochemical system and its electricity generation performance[D]. Changzhou: Jiangsu University of Technology, 2018.
- [37] 周金华, 余浪, 宗世荣, 等. 云南省个旧冶炼废水灌区 7 种植物对重金属富集作用的研究[J]. *环境科学导刊*, 2021, 40 (5): 60 -67.
- ZHOU Jinhua, YU Lang, ZONG Shirong, et al. Study on enrichment of heavy metals by seven kinds of plants in gejiu smelting wastewater irrigation area[J]. *Environmental Science Survey*, 2021, 40 (5): 60 -67.
- [38] LI A, LI A, LUO C, et al. Assessing heavy metal contamination in *Amomum villosum* Lour. fruits from plantations in Southern China: Soil-fungi-plant interactions [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2024, 269: 115789.
- [39] WU H, LI A, ZHANG H, et al. The potential and sustainable strategy for swine wastewater treatment: Resource recovery[J]. *Chemosphere*, 2023, 336: 139235.
- [40] CHANDRASHEKHARAIAH P S, GUPTA Y, SARKAR P, et al. Algae-bacterial aquaculture can enhance heavy metals (Pb^{2+} and Cd^{2+}) remediation and water re-use efficiency of synthetic streams [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 180: 106211.
- [41] SHARMA P, DUTTA D, UDAYAN A, et al. Role of microbes in bioaccumulation of heavy metals in municipal solid waste: Impacts on plant and human being[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 305: 119248.

Application of biotechnology in nonferrous metallurgical wastewater treatment

WU Heng^{1,2}, LI Jiarui³, YANG Tianyu³, HUANG Bingbing⁴, XING Zhilin¹

1. College of Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;
2. School of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China;
3. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China;
4. College of Life Sciences, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Nonferrous metallurgy wastewater contains a large amount of heavy metals, non-degradable organic matter, and NH_4^+ -N. Biological treatment technologies have garnered widespread attention due to their low cost and sustainability. This review elucidates the performance characteristics of different types of biological technologies based on bibliometric analysis and looks forward to its future development. The bibliometric analysis confirms that the use of biological technologies for treating wastewater is a mainstream technique for the future; however, there is still a lack of in-depth mechanism research. The domesticated membrane bio-reactor focuses on removing nitrogen and organic matter from heavy metal wastewater, while biological filters and sequencing batch reactors are more suitable for simultaneously removing various pollutants. Process improvements and coupling can effectively address wastewater containing multiple heavy metals. The use of microbial agents is cleaner and more sustainable, capable of tackling high-concentration wastewater with coexisting heavy metals and achieving recovery of nonferrous through mineralization. However, measures need to be taken to fix the agents during application, examining the competitive and synergistic relationships between strains to identify optimal parameters. Microbial electrochemical technology, plant-microbe coupling technology, and microbial-algal symbiotic technology are newly developed wastewater treatment technologies in recent years. These three can be coupled to form an efficient integrated wastewater treatment system. In the future, constructing a multi-technology integration system and a circular economy technology system will be important areas of focus.

Key words: metallurgical wastewater; biological treatment technology(MBR, BF, BR); bacteria agent technology; microbial electrochemical technology; plant-microbe coupling technology; microbial-algal symbiotic technology; technologies coupling