

doi: 10.12029/gc20221128002

曹文庚, 王妍妍, 张栋, 孙晓悦, 文爱欣, 那静. 2023. 工业废水去除重金属技术的研究现状与进展[J]. 中国地质, 50(3): 756–776.

Cao Wengeng, Wang Yanyan, Zhang Dong, Sun Xiaoyue, Wen Aixin, Na Jing. 2023. Research status and new development on heavy metals removal from industrial wastewater[J]. *Geology in China*, 50(3): 756–776(in Chinese with English abstract).

工业废水去除重金属技术的研究现状与进展

曹文庚^{1,2}, 王妍妍^{1,2}, 张栋^{1,3}, 孙晓悦^{1,4}, 文爱欣^{1,3}, 那静^{1,4}

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄, 050061; 2. 河北省/中国地质调查局地下水污染机理与修复重点实验室, 河北 石家庄, 050061; 3. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 4. 华北水利水电大学, 河南 郑州 450046)

摘要:【研究目的】随着工业的快速发展, 重金属(如砷、铜、铬、镉、镍、锌、铅、汞和锰)废水的排放量逐渐增加。由于其不可生物降解且半衰期较长, 废水中的重金属会导致地下水、地表水、土壤和农作物受到严重污染, 危害人体和动植物的健康。因此需要从工业废水中去除这些有毒重金属。【研究方法】基于现阶段的污染现状, 综合考虑去除效率、处理成本、污泥量、可回收性等因素, 分析工业废水中重金属的治理现状与进展。【研究结果】文章全面地介绍了有效去除工业废水中重金属的主要技术, 总结了各技术的内在机理、影响因素(pH、温度和重金属浓度等)及各自优缺点, 并对重金属去除技术的发展趋势进行了展望, 以期为其综合治理提供有意义的参考。【结论】各种去除技术均有广泛的应用空间, 但同时也存在着诸多缺陷, 常规的物理化学方法存在着污泥量高、去除效率低和能耗高等问题, 而生物方法对 pH 值和温度依赖性强、能量和维护需求高。组合工艺是提高重金属分离效率的一种可行方法。研究和新型天然吸附剂、膜技术和生物技术, 加强多种技术的综合应用, 是治理重金属污染的有效途径。

关键词: 重金属; 工业废水; 物理化学方法; 生物方法; 水文地质调查工程

创 新 点: (1) 考虑去除效率、处理成本、污泥量、可回收性等因素, 选择适当且有针对性的治理技术; (2) 总结各技术去除重金属的内在机理、影响因素及各自优缺点, 并对工业废水中重金属的去除技术发展进行了展望。

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1000–3657(2023)03–0756–21

Research status and new development on heavy metals removal from industrial wastewater

CAO Wengeng^{1,2}, WANG Yanyan^{1,2}, ZHANG Dong^{1,3}, SUN Xiaoyue^{1,4}, WEN Aixin^{1,3}, NA Jing^{1,4}

(1. *The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geosciences, Shijiazhuang 050061, Hebei, China*; 2. *Key Laboratory of Groundwater Remediation of Hebei Province and China Geological Survey, Shijiazhuang 050061, Hebei, China*; 3. *China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China*; 4. *North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, Henan, China*)

收稿日期: 2022–11–28; 改回日期: 2023–01–10

基金项目: 国家重点研发计划项目课题(2022YFC3703701), 国家自然科学基金项目(41972262)及河北自然科学基金优秀青年科学基金项目(D2020504032)联合资助。

作者简介: 曹文庚, 男, 1985 年生, 博士, 副研究员, 主要从事水文地质、水文地球化学方面研究; E-mail: caowengeng@mail.cgs.gov.cn。

通讯作者: 王妍妍, 女, 1987 年生, 硕士, 助理研究员, 从事水污染防治方面研究; E-mail: wangyanyan@mail.cgs.gov.cn。

Abstract: This paper is the result of hydrogeological survey engineering.

[Objective] With the improvement of industrialization, the discharge of industrial wastewater containing heavy metals (such as arsenic, copper, chromium, cadmium, nickel, zinc, lead, mercury and manganese) is gradually increasing. Due to its non-biodegradability and long half-life, heavy metals in wastewater cause severe pollution in groundwater, surface water, soil and crops, seriously endangering the health of human beings, animals and plants. Therefore, it is necessary to remove these toxic heavy metals from industrial wastewater. **[Methods]** Based on the current status of heavy metal pollution in industrial wastewater, the current status and progress of heavy metal treatment in industrial wastewater are analyzed by comprehensively considering removal efficiency, treatment cost, sludge output, recyclability and other factors. **[Results]** This paper presents the research of leading technologies on heavy metals removal from industrial wastewater. The internal mechanism, influencing factors (pH, temperature and heavy metal concentration) and the advantages and disadvantages of each technology are summarized. The development trend of heavy metal removal technology in industrial wastewater is proposed to provide a meaningful reference for the comprehensive treatment of industrial wastewater. **[Conclusions]** Various heavy metal removal technologies have broad prospects for heavy metal treatment with some drawbacks. Conventional physical and chemical methods have problems such as high sludge production, low removal efficiency and high energy consumption. In contrast, biological methods strongly depend on pH and temperature and the high demand for energy and maintenance. The combined process is a feasible method to improve the removal efficiency of heavy metals. Research and development of new natural adsorbents, membrane technology and biotechnology, and strengthening the comprehensive application of various technologies are effective ways to remove heavy metals from industrial wastewater.

Key words: heavy metals; industrial wastewater; physical and chemical methods; biological methods; hydrogeological survey engineering

Highlights: (1) Select appropriate and targeted treatment technology by considering multiple factors such as removal efficiency, treatment cost, sludge output and recyclability; (2) The internal mechanism, influencing factors, advantages and disadvantages of each technology are summarized, and the development trend of heavy metal removal technology in industrial wastewater is prospected.

About the first author: CAO Wengeng, male, born in 1985, Ph.D., associate professor, mainly engaged in hydrogeology and hydrogeochemistry; E-mail: caowengeng@mail.cgs.gov.cn.

About the corresponding author: WANG Yanyan, female, born in 1987, master, assistant researcher, mainly engaged in the research of water pollution control; E-mail: wangyanyan@mail.cgs.gov.cn.

Fund support: Supported by National Key Research and Development Plan Project (2022YFC3703701), National Natural Science Foundation of China (No.41972262) and Excellent Youth Science Foundation of Hebei Natural Science Foundation (No. D2020504032).

1 引言

随着工业的快速发展,工业废水中的重金属离子因其环境毒性、不可生物降解性和持久性对生物和环境构成了严重威胁(Barakat, 2011; Rehman et al., 2018; 孙垦等, 2022)。重金属在环境与健康领域主要是指砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、铅(Pb)、汞(Hg)等生物毒性显著的元素,也泛指镍(Ni)、铜(Cu)、锰(Mn)、锌(Zn)等一般重金属。这些重金属人为污染源主要来自矿山、冶炼、电解、电镀、农药、医药、油漆、颜料等企业(Carolin et al., 2017)。

由于其不可生物降解且生物半衰期较长,废水中的重金属导致地下水、地表水、土壤和农作物受到严重污染(Huang et al., 2013; 鲍丽然等, 2020)。

2015年,全球约2.35亿 hm^2 耕地受到重金属污染(Mani et al., 2015; Liu et al., 2020),占耕地总面积的13%以上(Zhang et al., 2019)。此外,地球上大约40%的湖泊和河流被重金属污染(Zhou et al., 2020)。美国、日本、印度、土耳其和中国的一些河流、湿地和海湾都受到了重金属污染(Zuo et al., 2018; Wattigney et al., 2019)。过量的重金属会破坏土壤和水生生态系统,影响生物的生长和活动,并通过食物链对下游动物和人类健康带来威胁。重金属可与核蛋白和DNA相互作用,造成位点特异性损伤(Briffa et al., 2020; Chen et al., 2023)。由于重金属在水中溶解度很高,会通过水、空气、食物或通过皮肤与人接触并被吸收进入人体,进而影响人体的神经系统,损害肝、肾、肺、脑等多种人体器官(李

博文和杨桂锦, 2021)。震惊世界的日本“水俣病”和“痛疼病”就是分别由含汞废水和含镉废水污染环境所造成的。世界卫生组织和中国均制定了这些有毒重金属在饮用水中的最大允许限值(梅光泉, 2004; WHO, 2017; Rai et al., 2019;《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022)), 常见的人为来源、重金属浓度限值和危害如表 1 所示。

重金属及其化合物十分稳定, 未经处置的尾矿污染可持续 100 年左右(牛一乐等, 2005)。为了避免含重金属的工业废水引发的环境问题和生物毒害性, 这些有毒重金属污染的废水在排放前必须进行处理。重金属主要通过几种常规的物理化学方法从工业废水中去除, 如化学沉淀、常规吸附、离子交换、混凝/絮凝和离子浮选。这些方法可以有效地去除废水中的金属(Barakat, 2011), 但同时也存在一些缺点, 如操作成本高、去除不彻底、能耗高等(Hazrat et al., 2019; He et al., 2019; 高利亚, 2022)。膜分离技术(如超滤、反渗透和纳滤)、电渗析和光催化等新技术因其处理效率高也受到了极大的关注(Acero et al., 2016; Asghar et al., 2019)。还有一些环境和生态友好的生物方法, 如微生物吸附、植物修复等方法(Aghababai et al., 2020)也可以用来去除重金属。本文总结了近年来在有效去除工业废水中重金属方面

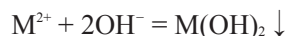
的一些技术以及它们的优缺点, 以期含重金属的工业废水的综合治理提供有意义的参考。

2 常规重金属去除技术

物理和化学方法已作为常规技术用于去除工业废水中的重金属, 包括化学沉淀、吸附、离子浮选、离子交换、混凝/絮凝和电化学方法。

2.1 化学沉淀

化学沉淀法通过添加沉淀剂来去除废水中的离子成分, 从而将可溶性化合物转化为沉淀物, 主要是以氢氧化物的形式沉淀, 不过硫化物沉淀法和碳酸盐沉淀法也很普遍, 模型如图 1 所示。该方法操作过程简单、在较宽的温度范围内均有效, 且操作成本较低。它通过调节 pH 值将重金属离子转化为氢氧化物、硫化物、碳酸盐或其他溶解性较低的成分, 然后通过沉淀、浮选或过滤等物理手段将其去除。沉淀的机理可以概括为:



其中, M^{2+} 、 OH^{-} 和 $M(OH)_2$ 分别是金属离子、沉淀剂和最终形成的不溶性金属氢氧化物。

一般用于重金属沉淀的常见无机沉淀剂有熟石灰($Ca(OH)_2$)、烧碱($NaOH$)、纯碱(Na_2CO_3)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)和硫化钠(Na_2S)。由于 pH 值影响

表 1 不同重金属的来源和饮用水标准限值

Table 1 Sources of different heavy metals and standard limits of drinking water

重金属	工业废水来源	WHO 指导值/($\mu\text{g/L}$)	饮用水标准/($\mu\text{g/L}$)	危害
砷(As)	皮毛厂、玻璃厂、木材厂、农药厂、颜料、电子产品生产	10	10	皮肤损伤或循环系统问题, 可能增加患癌风险
镉(Cd)	电池、油漆、塑料厂、印刷厂、金属精炼厂、摄影业、腐蚀的镀锌管	3	5	肾损伤
铬(Cr)	钢铁厂、纸浆厂、制革厂	50	50	过敏性皮炎
铜(Cu)	有机合成、橡胶、有色金属冶炼厂、腐蚀的铜管道	2000	1000	短期接触: 肠胃不适; 长期接触: 肝、肾损伤
铅(Pb)	铅酸电池、焊料、合金、某些涂料及铅包装饮品、印刷厂、腐蚀的管道系统	10	10	婴幼儿: 身体和智力发育受阻; 成人: 肾脏问题
汞(Hg)	化学工业中汞催化剂、炼油厂、汞矿开采冶炼、煤和石油燃料燃烧、有机汞农药、汞制仪表(温度计)	6	1	肾损伤
镍(Ni)	不锈钢和镍合金生产	70	20	皮炎、恶心、慢性哮喘、咳嗽、增加患癌风险
锰(Mn)	采矿、电焊、钢铁生产、干电池生产、染料工业	500	100	超量时会使人甲状腺机能亢进、神经系统损伤

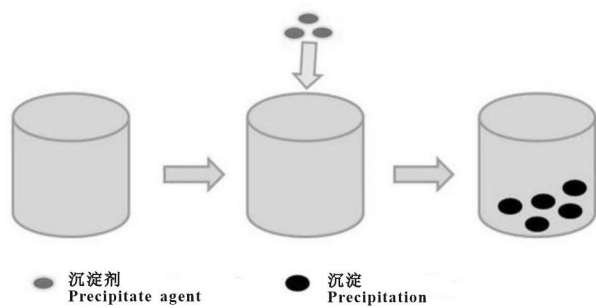


图1 化学沉淀模型(据 Peng and Guo, 2020)

Fig.1 Chemical precipitation model (after Peng and Guo, 2020)

金属的溶解度,而pH值又取决于废水中的污染物和沉淀剂的用量,因此在沉淀过程中应不断监测和控制pH值(Wu, 2019)。

Chen et al. (2018)对使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 和 Na_2S 从水溶液中去除重金属(即 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+})的典型化学沉淀法进行了比较,认为碳酸盐沉淀是氢氧化物沉淀的有效替代处理方法,可使用 Na_2CO_3 从废水中去除溶解的重金属。碳酸盐沉淀的优势在于可以在相对较低的pH范围内运行,通常pH为9左右。通过添加 Na_2S 的硫化物沉淀法在去除水溶液中Zn、Cu、Pb方面是最可行和有效的,实现了>99.7%的去除率,重金属的残留浓度低于0.28 mg/L,满足 $\text{Zn} < 1 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Cu} < 1 \text{ mg/L}$ 的饮用水标准,但是超过了 $\text{Pb} < 0.01 \text{ mg/L}$ 的标准。沉淀物的粒度因沉淀剂而异,取决于重金属与沉淀剂的比例。Brbootl et al. (2011)比较了氧化镁(MgO)和石灰去除 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的效率,发现氧化镁对重金属的去除效率优于石灰, MgO 作为沉淀剂,致密且易于沉降和脱水,而石灰的使用导致沉降速率低且脱水困难。Wu(2019)使用氢氧化钙作为沉淀剂,最终沉淀物被生物膜吸收剂吸收,去除效率在pH为5时最佳,去除率随着吸附剂用量的增加而增加。

从上述研究中可以看出,虽然化学沉淀法仅需要简单和易于操作的设备,是成本最低的技术之一。但该方法会产生大量的有毒污泥,这些污泥需要进行化学稳定化处理。它也不能有效地处理酸性废水。某些金属盐是不溶于水的,需要添加合适的阴离子使其沉淀,这可能导致产生含水量高的污泥,并且处置费用增高。另一方面,用石灰和硫化

物沉淀缺乏特异性,可能会导致在去除低浓度金属离子时失效。

2.2 传统吸附

吸附是一种表面现象,被定义为特定化合物通过物理力或化学键在固体物体表面的附着(Pandey, 2021),主要包括物理吸附和化学吸附两种类型,图2为不同类型的吸附过程的示意图。重金属吸附主要涉及3个步骤:重金属从本体溶液到吸附剂表面的传输、在颗粒表面的吸附、在吸附剂颗粒内的传输。影响吸附的因素包括温度、吸附剂和吸附剂的性质,其他污染物的存在以及实验条件(pH、污染物浓度、吸附剂的接触时间和粒径)。此外,悬浮颗粒、油和润滑脂的存在会降低吸附效率,可能需要预过滤提前去除(Ali et al., 2006)。活性炭、表面活性剂改性废料、介孔二氧化硅、壳聚糖、沸石、赤泥、粉状橄榄石、磁性吸附剂、氧化铝、黏土是研究最多的吸附剂(Singh et al., 2018; Sepehri et al., 2020)。

活性炭由于粒径小、表面化学基团丰富和高比表面积而具有良好的吸附能力,已成为工业废水处理的重要选择。然而,由于其生产和再生成本高,大规模利用活性炭进行水处理并不可行。Kadirvelu et al. (2001)揭示了椰壳炭粉对pH的依赖性,发现pH在4.0~5.0椰壳炭粉的吸附量最大,其中 Cu^{2+} 在pH为4.0的条件下,最大去除率为73%; Pb^{2+} 在pH为4.0的条件下,最大去除率为100%; Hg^{2+} 在pH为3.5的条件下,最大去除率为100%; Cd^{2+} 在pH为4.0的条件下,最大去除率为100%; Ni^{2+} 在pH为3.5的条件下,最大去除率为92%。Santhy and Selvapathy(2010)发现 $\text{pH} < 3$ 时多孔碳对金属离子的吸附量非常低,只有当 $\text{pH} > 6$ 时吸附量才比较可观;多孔碳对金属离子(Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+})的吸附效率随着接触时间、pH、活性炭剂量的增加以及初始金属离子浓度的降低而增加。

天然吸附材料因其低成本被广泛应用。Chai et al. (2020)研究了未处理高岭石和酸化高岭石对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附容量和去除效率,并对其进行了比较。结果表明高岭石吸附重金属离子的最佳反应条件为:接触时间为60 min, pH为7.0,吸附剂用量为0.1 g,温度为25 °C,初始金属离子浓度为100 mg/L。在上述条件下,未处理和酸化后的高岭石均有很好

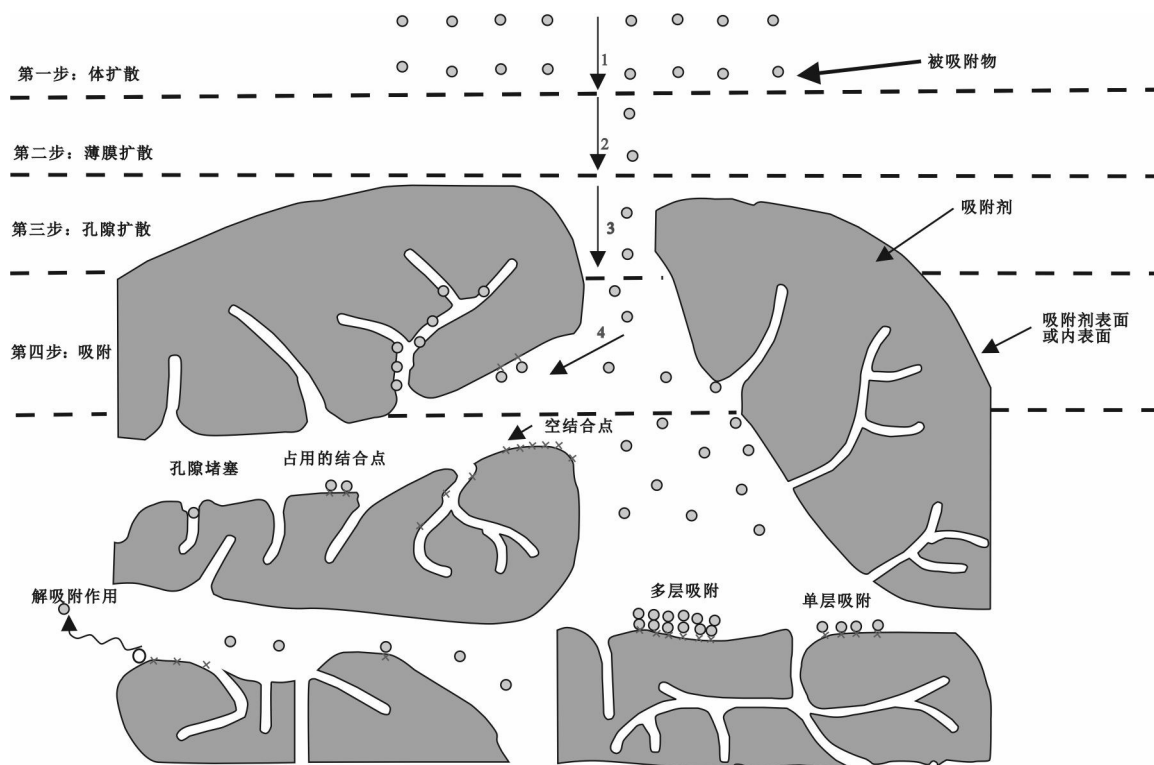


图2 不同吸附类型示意图(据 Chai et al., 2021)

Fig.2 Schematic diagram of different adsorption types (after Chai et al., 2021)

的吸附能力,但经过硫酸处理过的高岭石比表面积增加了84.58%,表现出更好的吸附性。未处理高岭石和酸化的高岭石都可以作为针对低浓度重金属的成本低且高效的吸附剂。

2.3 离子浮选

离子浮选是一种从低离子浓度溶液中分离各种离子的有效技术,是从工业废水中去除金属的最公认的技术之一。离子浮选的整体过程如图3所示,选择性离子浮选取决于离子的符号、化合价和半径,以及离子捕集剂的溶解度(Zakeri et al., 2020)。随着捕集剂浓度的增加,离子去除率增加。然而,过高的捕集剂浓度不仅对去除率无效,并且会对工艺效率产生不利影响。

Hoseinian et al. (2020)合成了氨基官能化氧化石墨烯(AFGO)作为离子浮选的新型纳米捕集剂,具有效率高、能耗低、易于合成、在水溶液中稳定存在的优点。该纳米捕集剂提供了更多的氧原子、氮原子以及更多的离子吸附活性位点,在最佳条件(纳米捕集剂浓度为0.1 g/L,十二烷基硫酸钠浓度为0.05 g/L, pH为9,叶轮转速为800 rpm,浮选时间为10 min)下可

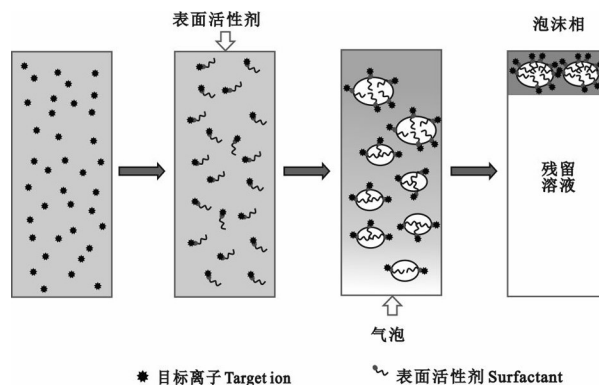


图3 离子浮选的整体过程示意图(据 Chang et al., 2019)

Fig.3 Schematic diagram of the overall process of ion flotation (after Chang et al., 2019)

以100%去除 Ni^{2+} 。合成表面活性剂如油酸钠作为捕集剂也表现出类似的重金属捕集性。

生物表面活性剂是一种比合成表面活性剂更为有效的活性剂。半胱氨酸与辛酰基、癸酰基和十二酰氯反应,已经实现了从水溶液中去低浓度砷、汞、铅、铬和镉(Shrestha et al., 2021)。使用十二烷基硫酸钠(SDS)和十六烷基三甲基溴化铵

(HTAB)作为阴离子和阳离子表面活性剂,在最佳操作条件下,Cu²⁺的去除率分别为98%和76%(Farah et al., 2011)。

Zakeri et al.(2020)发现捕集剂用量和空气流速对铈离子回收率的影响大于pH值,溶液中存在竞争离子会降低铈离子的回收率,这取决于离子电荷的增加顺序和晶体半径,在Al³⁺和Fe³⁺存在时,铈回收率分别从85.1%下降到63.55%和79.59%。

离子浮选因其简单、灵活、能耗低、所需空间小、废物量少、选择性好和效率高而广泛用于贵金属回收、几种离子的选择性分离、稀土元素的预处理。然而,离子浮选存在捕集剂浓度相对较高,需要研究人员生产新的捕集剂以减少其在过程中的消耗;离子浮选过程中试剂的相互作用和分离机理的类型对离子浮选的效率有显著影响,且溶液中存在竞争离子会降低特定重金属离子的回收率。

2.4 离子交换

离子交换是一种可逆的化学反应,将可溶性离子从液相交换为固相(Rengaraj et al., 2003),其中选择性还是完全性去除离子,主要取决于溶液的组成和污染程度(Nazaripour et al., 2021)。通常只能从工业废水中去除一种离子,在去除重金属时有较好效果,特别是对于处理低浓度重金属的废水(Dizge et al., 2009; Hamdaoui, 2009)。离子交换材料常用的基体有:合成有机树脂、无机三维基体、新一代杂化材料(Dabrowski et al., 2004)。

Wahyusi et al.(2020)研究了阳离子交换树脂IRN77和SKN1去除合成冷却剂水中Cr的性能,证实这两种树脂对100 mg/L含Cr溶液的去除率高达98%,随着树脂剂量的增加平衡浓度逐渐降低,SKN1树脂比IRN77需要的搅拌时间更少。另一项研究表明,使用具有4.5 meq/g容量和100~300 μm粒径的市售磁性离子交换树脂,对废污泥中Cd²⁺、Cu²⁺和Hg²⁺的去除率达到99.9%(Al-Enezi et al., 2004)。三种碱性阴离子交换树脂D301、D314和D354用于研究对水溶液中Cr⁶⁺的吸附能力,结果表明,在pH=1~5,Cr⁶⁺的去除率超过99.4%。在室温下D301和D314树脂显示出比60℃时D314树脂更高的吸附能力。Alyüz and Veil(2009)报道了使用Dowex HCR S/S阳离子交换树脂能从水溶液中去除超过98%的Ni²⁺和Zn²⁺;去除Ni²⁺达到平衡的搅拌

时间为90 min,Zn²⁺的平衡搅拌时间为120 min;当初始树脂剂量为0.2~0.3 g/100 mL时,锌和镍的去除率为99%。pH对离子交换树脂Amberjet 1200H从金属溶液中去除Cd²⁺的影响表明,金属去除效率在pH=4~7是最佳的(Bai and Bartkiewicz, 2009)。

层状双氢氧化物(LDHs)比如蒙脱石作为去除重金属的天然树脂也引起了广泛关注。Ma et al.(2017)在LDH层间结构中嵌入软质(MoS₄)²⁻,并进一步评价了MoS₄-LDH对As³⁺/As⁵⁺(HAsO₃²⁻/HAsO₄²⁻)的吸附能力,结果表明MoS₄-LDH可以有效地从水溶液中选择和捕获这种含氧阴离子(图4),其吸附速度非常快,在1 min内可以去除93%。

离子交换工艺具有高处理能力和高去除效率(Kang et al., 2004)。Ladeira and Morais(2005)使用实验室色谱柱和聚合物离子交换树脂研究了回收铀的方法,离子交换技术的使用使铀的回收超过98%,用碳酸铵溶液和稀释的流出液进行洗脱,洗脱液含有2.4~2.7 g/L的铀。然而,离子交换树脂在耗尽时必须通过化学试剂再生,会造成严重的二次污染(Muhammad et al., 2016),在处理大量低浓度含重金属废水时,因价格昂贵导致无法大规模使用(Kurniawan et al., 2006),Bolisetty et al.(2019)选择性地去除废水中的重金属,发现当存在多种重金属时去除效果并不好。

2.5 混凝/絮凝

混凝/絮凝以zeta电位(ζ)测量为标准,以衡量污染物与混凝剂和絮凝剂之间的静电相互作用,该过程的去除机理主要是由于阳离子水解产物对带

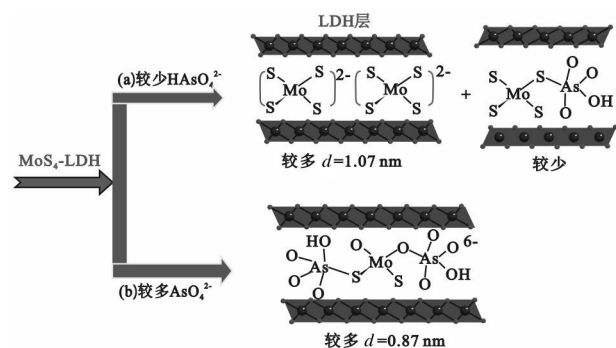


图4 层状双氢氧化物中MoS₄²⁻与HAsO₄²⁻的主导相及可能的结合方式(据Ma et al., 2017)

Fig. 4 Dominant phases and possible binding modes of MoS₄²⁻ with HAsO₄²⁻ in the LDH Gallery (after Ma et al., 2017)

负电荷胶体的电荷进行中和,使得其间范德华力将胶体颗粒吸引成微絮状物。混凝是通过静电排斥降低胶体颗粒的净表面电荷以达到稳定的过程;絮凝是由添加的有机聚合物相互碰撞形成无机聚合物的过程,去除效率取决于混凝剂类型、剂量、pH值、温度、离子强度、天然物质性质、浓度、总溶解固体和颗粒大小与分布(Golob et al., 2005; Zhu et al., 2011),是广泛用于工业规模废水处理最实用的技术之一。目前工业废水处理中大量应用混凝/絮凝方法,主要目的是优化重金属的去除性能。

当在废水中使用混凝剂或化学物质后发生化学反应时,可获得混凝,在水溶液中,胶体材料结合在一起形成絮凝物或小聚集体,诸如金属之类的悬浮颗粒被这些小的集合体或絮凝物吸引,从而使它们在溶液中沉降(图5)。

由于其易于操作、设计简单、能耗低,混凝/絮凝可以用作预处理和后处理,甚至用作废水的主要处理,选择性地分离重金属,产生的污泥具有良好的污泥沉降和脱水特性。Almubaddal et al.(2009)研究了通过用两种商业混凝剂(氯化铁溶液和聚合氯化铝)结合来去除下水道溢流重金属的方法,发现在最佳混凝剂浓度范围内,可以较好地去除重金属。通常,混凝/絮凝不能完全处理重金属废水,需其他技术相结合。Plattes et al.(2007)采用沉淀、混凝/絮凝工艺,使用氯化铁去除工业废水中的钨,发现在酸性条件下去除钨的效率最高。但该方法由于消耗了化学试剂,大量污泥中存在有毒化合物,造成二次污染(Sher et al., 2013)。Bellouk et al.(2022)使用混凝/絮凝处理摩洛哥垃圾填埋场产生的渗滤液,利用紫外线、超硫化物和过氧化氢处理

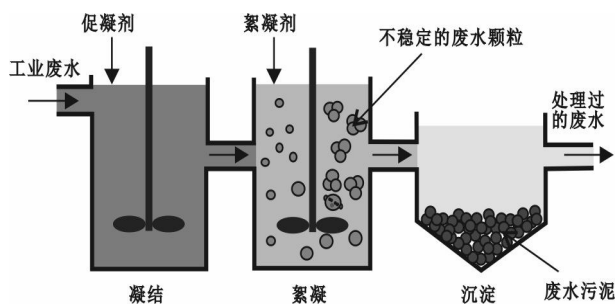


图5 混凝/絮凝过程(据 Teh et al., 2016)
Fig.5 Coagulation and flocculation processes (after Teh et al., 2016)

技术才去除了二次污染。

2.6 电化学方法

电化学方法,是指在电极或外加电场的作用下,在特定的电化学反应器内,通过一定的化学反应、电化学方法或物理过程,对废水中污染物进行降解的过程。主要包括电吸附法、电沉积法和电化学氧化还原法。

电吸附法为带电电极表面的电流或极化电位引起的吸附现象,主要净化苯酚、非离子表面活性剂、苯、苯胺、联吡啶和无机化合物等污染物质(Foo and Hameed, 2009);电沉积是指在直流电流的作用下将金属或合金从其化合物水溶液、非水溶液或熔盐中电化学沉积的过程,在电镀废水处理中有着很大的应用前景(Widrig et al., 1990);电化学氧化还原是在电解槽中放入有机物的溶液或悬浮液,通过直流电,在阳极上夺取电子使有机物氧化或是先使低价金属氧化为高价金属离子,然后高价金属离子再使有机物氧化的方法(Zhang et al., 2019a),最常用于去除废水中的重金属污染(An et al., 2017)。用电化学氧化还原法去除废水中重金属,污染物通过直接氧化过程,首先吸附在阳极表面,然后通过阳极电子转移而被去除;在间接氧化过程中,电化学生成了次氯酸盐/氯、臭氧和过氧化氢等强氧化剂,再通过氧化反应使污染物从溶液中分离出来(Devda et al., 2021)。Tran et al.(2017)设计了一种电化学电池,该电池阴极为导电碳纤维布,阳极为铂涂层钛,处理含有硫酸铜和硫酸镍的溶液(图6)。

废水中重金属的去除效率受电池类型和所用电

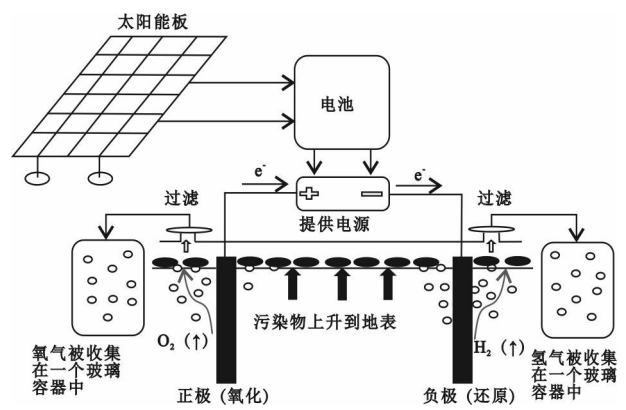


图6 电化学方法示意图(据 Tran et al., 2017)
Fig.6 Schematic diagram of electrochemical process (after Tran et al., 2017)

极的影响。六价铬可以还原为三价铬,并在碱性介质中电化学沉淀,在pH为1和0.25 A电流下5 h后实现完全还原,并且在pH=5.5下电解8 h后,可以实现铬的98.6%去除(Chaudhary et al., 2003)。Cheballah et al.(2015)研究了用于双极电凝还原六价铬至三价铬的pH、电流密度、数量以及电极类型的影响,发现 Cr^{6+} 在pH为3时可以被100%还原成 Cr^{3+} ,此时电流密度为 200 A/m^2 ,电导率为 2.6 mS/cm ;使用铁电极比使用铝电极的能量需求低。Khattab et al.(2013)发现去除效率与电流密度成正比。

电化学重金属废水处理技术快速且易于控制、需要的化学物质更少,处理效率高且污泥产量低(Rajkumar and Palanivelu, 2004)。Kabdasi et al.(2009)通过使用不锈钢电极对电镀废水中含有镍和锌电镀工艺的络合金属进行处理,结果表明,在原始电解质(氯化物)浓度和原始pH下,可实现镍和锌的完全清除(100%)。Nanseu-Njiki et al.(2009)发现当电极之间的距离为3 cm时,废水中重金属去除效率高于99.9%。然而,由于昂贵的初始投资和电力供应,成本问题始终是该过程应用于实际的最大障碍,太阳能系统作为供应能源并使用诸如导电碳纤维布之类的廉价材料有助于降低电化学方法的成本(Tran et al., 2017)。

3 新型重金属去除技术

上述几种方法已作为常规方法用于工业废水中重金属的去除。但化学沉淀法会产生大量有毒污泥,而且无法处理具有大量络合剂的废水和酸性废水;常规吸附剂吸附容量低、选择性差导致去除效率较低;离子浮选法受溶液中竞争离子的影响较大;离子交换法工艺复杂、需要洗脱再生,电化学方法需要经常更换电极,导致治理成本增加;混凝/絮凝法不能完全处理重金属废水,需要与其他技术相结合。近年来,更加安全和经济的重金属废水处理技术不断涌现,以减少或消除重金属在环境中的积累。

3.1 新型吸附材料

3.1.1 纳米吸附材料

纳米材料是指在结构上具有纳米尺度(1~100 nm)特征的材料,其在废水处理领域主要分为碳纳米材料(如碳纳米管和石墨烯)、无机纳米材料(如

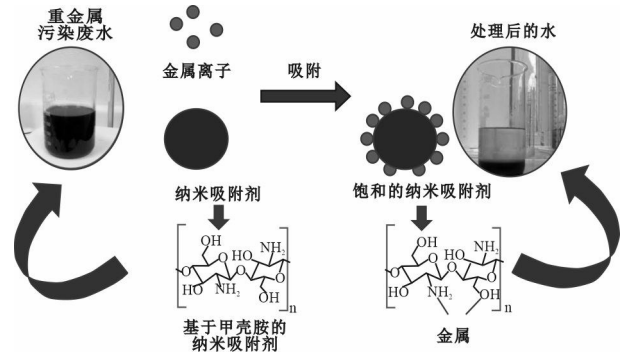


图7 基于甲壳胺的纳米吸附剂去除重金属机理图(据 Haripriyan et al., 2022)

Fig.7 Mechanism diagram of heavy metal removal by chitosan based nano adsorbent (after Haripriyan et al., 2022)

金属氧化物和金属纳米材料)以及纳米复合材料,其吸附机理如图7所示。纳米材料具有多种优点,包括效率高、对特定污染物的选择性强、抗微生物活性(Zhang et al., 2016)。但纳米材料稳定性较差,易于团聚;分离和重复使用困难;成本较高,不适用于大规模废水处理;会产生毒性,危害环境及人类健康(Ihsanullah et al., 2016)。纳米吸附材料表面的官能团、络合物和比表面积等特性会影响对重金属的吸附性能。

碳纳米管(CNT)因其独特的电子特性、优异的热传导率、化学稳定性及较大的表面积和机械强度被广泛应用于去除工业废水中的重金属(Aslam et al., 2021; Mohd et al., 2021)。一些研究发现通过对CNT进行化学改性、热处理或内面填充将诸如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 之类的官能团引入到CNTs表面,可使其吸附能力大大提升。如Yang et al.(2019)制备了利用3-氨基吡唑功能化的羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-f),并对比其与羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)、多壁碳纳米管(MWCNTs)在 Cd^{2+} 去除能力上的差异,结果表明在理想条件下三者对 Cd^{2+} 的吸附能力分别为83.7%、65.9%和35.7%。

石墨烯(Gr)是一种以 sp^2 杂化连接的碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的新材料,具有比表面积高、热导率优异、电导率高和机械强度高的优点。为了提高其吸附性能,克服Gr的团聚问题,有机分子通过共价修饰在Gr上功能化,包括对原始石墨烯(GN)或还原石墨烯氧化物(rGO)和石

墨烯氧化物(GO)的功能性共价连接,以及对Gr副产品的卤素和氢的共价添加。Gr作为吸附剂比CNT有两点优势:(1)单层Gr材料占据了两个可用于吸附污染物的基面,而CNTs内壁则无法与被吸附物接触;(2)GO和rGO可以通过石墨的化学剥离而不使用复杂的装置或金属催化剂来制备(Santhosh et al., 2016)。Liu et al.(2019)采用GO/聚酰胺-胺型树状大分子(PAMAMs)复合材料去除 Cr^{6+} ,使用伪二级动力学和Langmuir等温线模型成功地解释了 Cr^{6+} 对GO/PAMAMs的吸附过程,在 $\text{pH}=2.5$ 、293.2~313.3 K的条件下,最大吸附能力为131.6~211.4 mg/g。

对于工业废水中的重金属,零价金属和金属氧化物纳米颗粒,特别是铁氧化物(Fe_2O_3)比传统的碳纳米管的吸附更加有效(Ahmed et al., 2022),常见的零价金属纳米颗粒包括银、铁、锌纳米材料。Hamdy et al.(2018)发现纳米零价铁(nZVI)颗粒对纺织工业废水中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的去除效率分别达100.0%、29.6%和99.0%。纳米级金属氧化物为水体重金属的去除提供了高表面积和高亲和力,主要有 TiO_2 、 ZnO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 。Somu and Paul(2018)合成了以酪蛋白作为还原剂和封端剂的氧化锌纳米吸附剂,并研究了它对废水中重金属的去除能力,结果表明该材料对 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附量分别为194.93 mg/g、156.74 mg/g和67.93 mg/g。Wang et al.(2012)使用磁铁矿纳米颗粒从废水中分离出Pb和Cr,2 min内对含有10 mg/L Pb^{2+} 的溶液吸附率为90%。

将一种或多种纳米材料与其他材料相结合可形成纳米复合材料,其性能优于单一材料。已报道的复合材料有多孔聚合物纳米复合材料(PNC)、聚苯乙烯-纳米氧化铁材料(Qiu et al., 2012)、壳聚糖-胺官能化的纳米颗粒(Su et al., 2012)、聚1,8-二氨基萘/MWCNTs-COOH复合材料(Nabid et al., 2014)等。根据Nabid et al.(2014)研究,聚1,8-二氨基萘/MWCNTs-COOH复合材料对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附容量分别为175.2 mg/g和101.2 mg/g。

3.1.2 水凝胶

水凝胶是一种通过物理或化学交联相互缠结的三维网状结构的亲水性聚合物,它可以在水中膨胀并在保持结构的同时保持大量的水。因其优

异的吸水、保水、吸附性能、可再生性、环境友好性而被广泛应用于水资源的收集和处理、工业废水中重金属的去除、农业生产等领域(魏来,2017)。水凝胶对重金属离子的吸附原理有静电吸附、配位络合和离子交换等。根据敏感性,水凝胶的类型主要包括pH敏感水凝胶、温度敏感水凝胶、电敏感水凝胶、光敏性水凝胶(Shrestha et al., 2021)。根据交联方法,水凝胶可分为化学交联水凝胶、物理交联水凝胶和双网络水凝胶。由于影响水凝胶制备反应的因素比较多,所以要提高水凝胶的吸附性能,应寻求经济可行的制备方法使其性能更加优异。

Atta et al.(2012)制备了丙烯酰胺(AM)和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)交联的水凝胶,并研究了该水凝胶对工业废水中 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的吸附能力,结果表明其对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的吸附能力分别为98.5%、93%和94%。溶液的酸碱度显著影响水凝胶吸附金属离子的能力,随着pH的增加水凝胶的吸附能力也逐渐增大,可以通过降低介质的pH值来实现饱和AM/AMPS水凝胶中金属离子的解吸。水凝胶吸附的金属离子的亲和顺序为 $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$,这主要取决于极性、电子构型、离子半径等,最重要的是取决于与水凝胶官能团相互作用的性质(Gad, 2008)。

Jafarigol et al.(2021)研究了用聚丙烯酰胺-共丙烯酸/黄原胶水凝胶对废水中 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除效果,对 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附量分别为312.15 mg/g和185.0 mg/g,水凝胶在多次解吸循环后对重金属离子的去除率没有明显变化,表明出优异的重复性。Lei et al.(2022)利用玉米秸秆(纤维素)和水溶性多糖制备的复合水凝胶,其比表面积、保水能力和耐热性均有所提升(图8),对 Pb^{2+} 吸附量从1.73 mg/g增加到30.03 mg/g。

此外,水凝胶还显示出良好的可回收性、选择性吸附和智能分离再生能力。通过反相乳液从壳聚糖、明胶和戊二醛的水溶液中制备的壳聚糖/明胶水凝胶颗粒显示出溶液中 Hg^{2+} 的最大去除效率为98%(Perumal et al., 2019),其吸附效率主要受水凝胶组成的影响,受孔径或溶胀程度的影响较小。在多金属离子溶液中, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Cr^{3+} 的去除效率达到73%~94%(Perumal et al., 2019)。

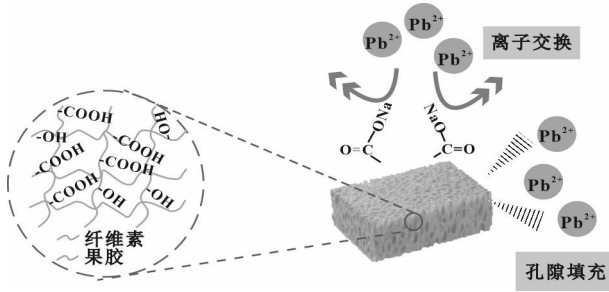


图8 水凝胶去除Pb²⁺原理图(据Lei et al., 2022)
Fig.8 Schematic diagram of Pb²⁺ removal by hydrogel (after Lei et al., 2022)

3.1.3 生物吸附

近年来,生物吸附被认为是一种高效且生态的替代技术,可从不同行业产生的废水中去除重金属。生物吸附是一种物理化学过程,涉及金属离子与生物吸附剂表面的结合。潜在的金属吸附剂可能是藻类、真菌、细菌、酵母、农业和工业废物以及生物聚合物(Kwak and Lee, 2018; Aghababai and Akbar, 2020)。生物吸附是一项重要的技术,不仅可以去除更低浓度的重金属,而且可以回收它们。

微生物吸附方法就是利用微生物细胞将水中存在的重金属离子吸附到细胞表面,之后通过细胞膜将重金属离子运输到细胞体中累积起来,最终达到去除重金属离子的效果(李欣娟等, 2020),其吸附机理如图9所示。影响微生物吸附的因素一般包括:吸附时间、吸附剂粒径、pH值、温度、重金属离子浓度等(Aghababai and Akbar, 2020)。喻涌泉等(2017)研究了硝基还原假单胞菌对Cd²⁺的吸附特性与吸附机理,研究发现硝基还原假单胞菌在pH为4~8的范围内能够有效吸附Cd²⁺,从而去除水中所含的Cd;Jéssica et al.(2019)利用酿酒酵母作为生物吸附剂吸附水中的Cu²⁺,评价了金属浓度、pH值范围、平衡时间和生物量浓度等变量的影响,发现酿酒酵母对Cu²⁺具有高吸附能力。Sultana et al.(2020)采用克氏小球藻微藻对合成废水中的重金属进行生物吸附,结果发现当pH值为6.34、温度为27.71℃、微藻生物量为1.5 g/L为去除水中重金属离子的最佳实验条件,对金属离子的去除率高达97.1%,此外还研究了同时去除含有多种重金属混合物的废水样本中的金属,各重金属的去除效率依

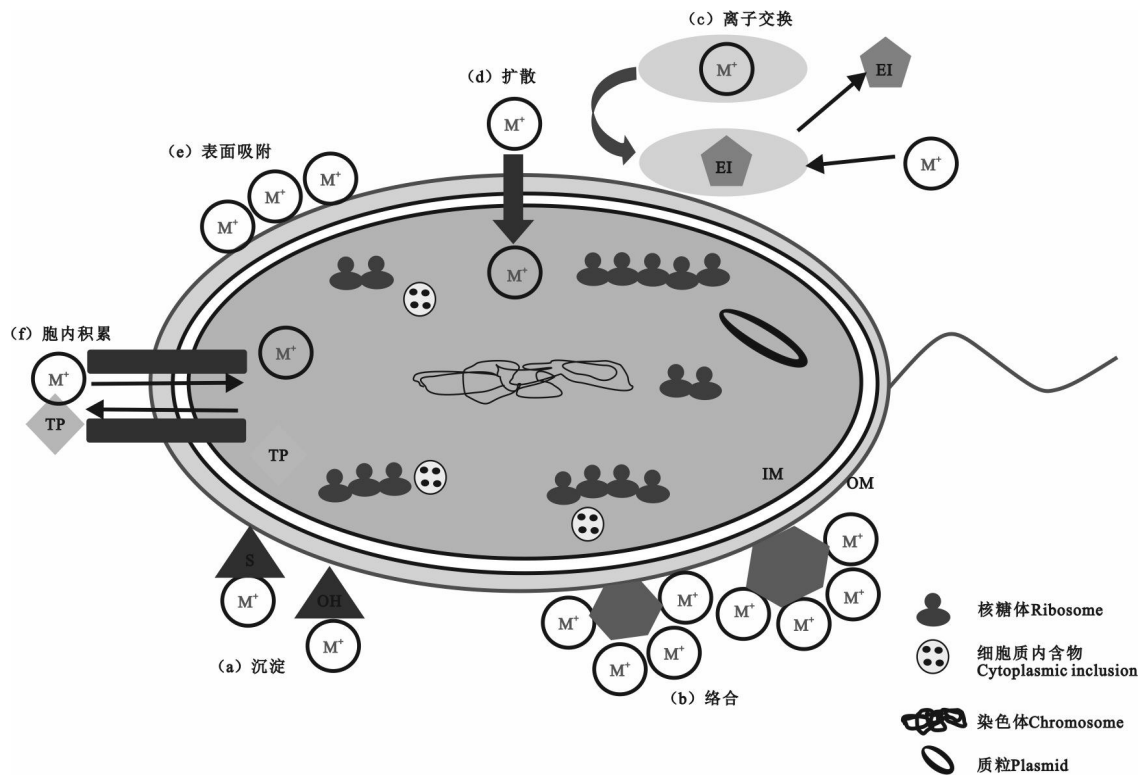


图9 细菌生物量对重金属的生物吸附机理研究(据Priyadarshane and Das, 2021)
Fig.9 Mechanism involved in heavy metal biosorption by bacterial biomass (after Priyadarshane and Das, 2021)

次为: $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$ 。Sepelri et al. (2020) 使用寻常小球藻和富含硝化剂的活性污泥的不同比例来测量养分去除、碳捕获和代谢物生成的效率。

农林废物是一种生物质资源,因其含有纤维素、半纤维素等成分而对金属元素的结合具有高亲和力,从而使其吸附能力更强。稻壳是一种农业废料,它是由纤维素(32.24%)、半纤维素(21.34%)、木质素(21.44%)和矿物灰(15.05%)组成(巩苗苗和王光荣, 2018)。使用未改性的稻壳吸附废水中 Cr^{3+} 和 Cu^{2+} 的最高吸附容量分别为 30.0 mg/g 和 22.5 mg/g (Kadirvelu et al., 2001)。Rangabhashiyam et al. (2014) 采用粉状无花果叶去除废水中的 Cr^{6+} , 效果优异; Çelebi et al. (2020) 以茶废料作为吸附剂来去除水溶液中的 Pb、Zn、Ni 和 Cd 4 种金属, 研究表明, 茶废料对去除水溶液的重金属具有很高的潜力, 可以作为一种有效的吸附剂来去除水中的重金属。

一些高等植物, 如草本植物对重金属离子具有较好的吸附、沉淀作用。Sanmuga and Senthamil (2017) 论述了水葫芦在降低水中重金属浓度方面的应用, 水葫芦除了能降低水中重金属浓度, 还能降低水中染料和总溶解固体等相关浓度; Wang et al. (2019) 利用高羊茅来提取水中的 Cd, 效果显著。杨伟龙等 (2022) 发现沙蒿和独行菜具有富集型植物特征, 玉米、狗尾草、虎尾草和拂子茅属于根部囤积型, 碱蓬、灰条菜、苍耳、新疆杨和红柳符合规避型植物特征, 可根据植物对重金属的吸收和富集特点, 科学合理地选择适宜的植物进行矿区受污染土壤植物修复。

生物吸附法多适用于采用传统技术效率低且去除成本高昂时使用, 微生物吸附法可以选择性地去除某种重金属离子, 处理效率高, 不会对环境造成二次污染, 易于分离回收重金属, 但微生物一般要在温度和 pH 等适宜的条件下才能发挥最大的作用, 一般自然条件下很难达到理想试验条件 (Ayansina, 2017)。农林废物吸附能够大大降低修复成本。植物修复是一种有效、美观、经济且环保的技术, 具有操作简单、不需要专用设备、能修复大量污染物等优点, 但其处理水中重金属离子周期长, 且不具有广谱性 (Shafaqat et al., 2020)。

3.2 膜分离

膜分离工艺是一种在高压下迫使水通过半透

膜以从溶液中分离特定材料的技术。根据孔径大小, 该过程可分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)。膜分离过程的示意图如图 10 所示。分子或离子通过扩散穿过膜, 扩散速率取决于压力、温度、膜的渗透性和溶液中存在的分子或离子的浓度。膜分离过程主要受 3 个基本原理控制, 即吸附、筛分和静电现象。

膜分离的优点包括高效、选择性、对多种金属有效、能量要求低且易于操作。然而, 制备成本高、易阻塞、机械性能较差以及对螯合剂要求高等缺点也限制了其广泛应用 (Zhu et al., 2019)。近年来大多数研究都集中在去除与大分子聚合物结合的金属离子上, Wei et al. (2013) 制备了纳滤中空纤维膜, 在 0.4 MPa 和 pH=2.31 时表现出良好的稳定性, 对 Cr^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率分别为 95.76%、95.33% 和 94.99%。Zhu et al. (2014) 开发了一种新型双层聚苯并咪唑(PBI)/聚醚砜(PES)纳滤中空纤维膜来去除重金属离子, 不仅保持了 PBI 材料的高截留性能, 且显著降低了跨膜的传输阻力及膜制造成本。该膜对金属离子具有优异的过滤效率, 在 pH=12 时对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除效率分别为 95% 和 93%, 而对 $Cr_2O_7^{2-}$ 的去除率可以达到 98%。Gao et al. (2018) 报道了使用络合-超滤法从废水中回收镍, 将聚丙烯酸钠作为络合剂, 在最佳条件下 Ni^{2+} 回收率达到 98.26%, 为金属回收提供了一种低成本和可持续的方法。

单独的膜过滤很难获得最佳效果, 膜分离技术的未来发展趋势是与其他技术耦合来实现金属的去除, 如 Molinari and Argurio (2017) 耦合光催化和超滤过程去除砷并取得了优异的效果。

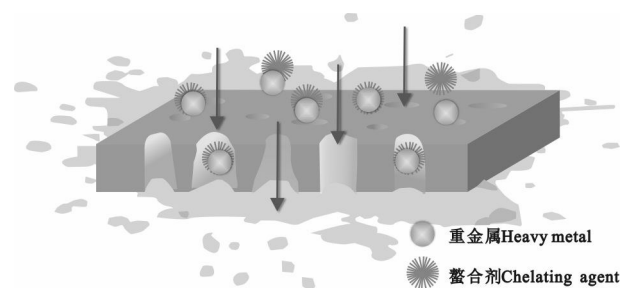


图 10 膜分离原理示意图(据 Zhu et al., 2019)
Fig.10 Schematic diagram of membrane separation principle
(after Zhu et al., 2019)

3.3 电渗析

电渗析(ED)是在电场作用下的膜分离过程,在分离过程中,离子选择性地跨离子交换膜运输。电渗析技术是目前最经济、最新的技术之一,主要针对酸性工业废水重金属离子的分离(Shrestha et al., 2021)。

电渗析技术去除水中重金属主要包括3种方法,一是经典电渗析工艺,该套方法最初是为了处理来自金属沉积和电镀的金属精矿业废水而研发。Nemati et al. (2017)制备了一种由聚氯乙烯(PVC)和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸基水凝胶(AMAH)组成的新型非均相阳离子交换膜(CEM)来去除水中重金属,该新型非均相阳离子交换膜对 K^+ (99.9%)、 Pb^{2+} (99.99%)和 Ni^{2+} (96.9%)具有显著的分选能力。二是选择性渗析过程方法,选择性渗析(SED)工艺用于金属处理,以选择性分离不同ED室流中的金属(图11),该工艺克服了ED对特定金属离子的回收选择性低的局限,该方法通过不同的pH值、离子电荷和螯合剂实现选择性分离。Reig et al. (2018)通过整合非选择性膜和选择性膜,利用选择性渗析(SED)将砷(As^{5+})从酸性治

金工艺流中的铜(Cu^{2+})和锌(Zn^{2+})中分离出来。三是组合方法,ED已与其他工艺结合研究,以最大限度地发挥不同技术的优势,处理复杂的水流。Wang et al. (2020)开发了一种结合单阳离子电解(SCE)和超滤(UF)的组合工艺,以回收纳滤浓缩物中的钙和镁。

电渗析方法中,影响重金属回收率的因素包括外加电流和电压、温度、流速、进料中金属的浓度、膜特性以及pH(Campione et al., 2018)。电压或电流的增加可提高金属的整体去除效率,但是会增加操作成本;ED膜的温度变化有助于提高去除效率;缓慢的流速为金属的去除增加了时间;膜的性质在优化ED系统以回收金属方面发挥了重要作用,特别是在分离含有单价离子的进料混合物;溶液pH值将决定影响离子交换膜离子迁移速度和选择性的金属物种电荷,较高的pH值会导致金属物种沉淀,降低其可用性,在非常低的pH值下,过量的 H^+ 可携带电荷穿过膜,阻碍其他离子的运输,酸性pH有利于在预处理过程中从污泥、灰烬或其他凝结物中浸出金属(Arana et al., 2022)。

电渗析技术分离重金属离子效率高,能够处理低浓度的金属,电渗析技术的设备也简单,易于操作,并且能够重复使用二次流,反应条件温和,不需要再额外添加试剂。但是电渗析技术的能耗高,分离重金属的效率易受操作参数的影响,选择性低,在分离金属时容易发生沉淀,且在处理不同的重金属时,需设置不同的pH值(Arana et al., 2022)。

3.4 光催化

光催化是一种用超过半导体带隙的光能照射半导体-电解质界面,导致在半导体的导带和价带两者中形成电子-空穴(e^-/h^+)对的方法(Ji et al., 2020)。TiO₂、ZnO、CeO₂、SnO₂、CdS、ZnS是一些常用的半导体,其光催化机理遵循电子-空穴对的产生,随后需要对这些产生的电子-空穴对进行陷阱以避免它们复合,图12为该过程的示意图(Ren et al., 2021)。羟基离子(OH⁻)充当空穴的陷阱,导致强氧化能力的羟基自由基的形成,而吸附的氧类充当电子的陷阱,导致反应性超氧化物的形成,最终通过几种方式演化。

在不同TiO₂浓度下,太阳能辐照光催化还原Cr⁶⁺、Ni²⁺、Zn²⁺和Cu²⁺(Kabra et al., 2008)。在没有柠

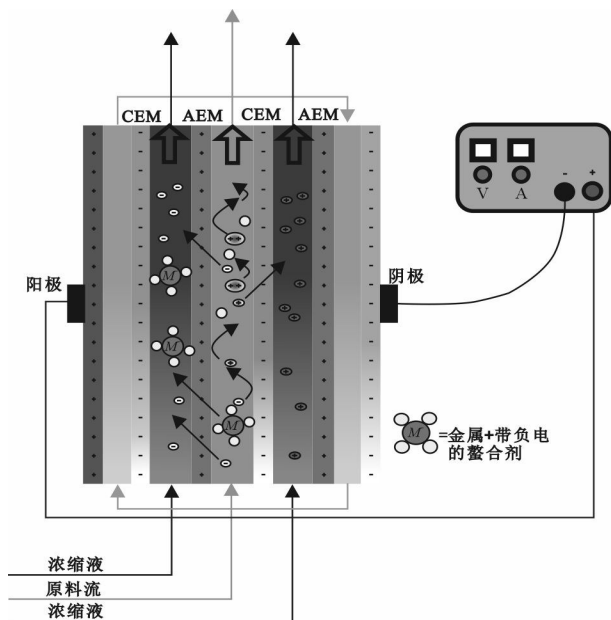


图11 三室电渗析装置示意图,其中CEM是阳离子交换膜,AEM是阴离子交换膜(据Arana et al., 2022)

Fig.11 Schematic of a three compartment ED setup, where CEM is cation exchange membranes and AEM is anion exchange membranes (after Arana et al., 2022)

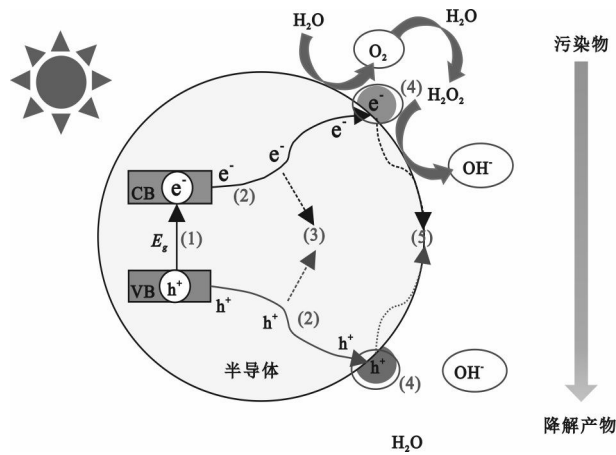


图12 非均相光催化剂上的光催化过程,其中 E_g 是带隙能, h^+ 是空穴,VB是价带,CB是导带(据Ren et al., 2021)

Fig.12 Photocatalytic processes on heterogeneous photocatalysts, where E_g is the band-gap energy, h^+ is holes, VB is valance band, and CB is conduction band (after Ren et al., 2021)

檬酸的情况下, Cr^{6+} 的还原最少,但酸性pH有利于 Cr^{6+} 的快速和更高的还原率。然而, Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的还原速率与柠檬酸浓度无关。在1.5 h时, Cr^{6+} 在pH=2时被完全还原,并且该时间随着pH值的增加而增加。然而, Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附和去除仅在碱性pH范围内比较显著, Ni^{2+} 在pH=7时体现出最大去除率(60.8%), Zn^{2+} 在pH=8时体现出最大去除率(70.6%); Cu^{2+} 由于在废水中浓度较低在所有pH范围内未表现出显著的还原或吸附。Wahaab et al. (2010)比较了三种商业 TiO_2 样品,即 TiO_2 Degussa P25(80%锐钛矿,20%金红石), TiO_2 (100%锐钛矿)和 TiO_2 (100%金红石)悬浮在恒定量的0.25 g/L的氰基溶液中,使用中压汞灯作为UV辐射源。结果表明, TiO_2 Degussa P25在60 min时具有最佳的光催化活性,可以去除90%氰化物。通过添加过氧化氢进一步增强了其去除能力。Fatehizadeh et al. (2014)指出,当 TiO_2 剂量为0.9 g/L且pH为11时, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大去除率分别为99.8%和99.2%。Zhao and Wu(2018)合成了纳米粒子组装 SnO_2 纳米片,并研究了其对有机染料的降解能力和 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 等重金属的去除能力,在pH=6时具有最佳的重金属去除效率。碳纤维布上的 TiO_2/C_3N_4 异质结是通过在碳纤维(CF)布基底上浸涂/水热法原位生长 TiO_2 颗粒,然后通过热聚合在其表面上掺入 C_3N_4 纳

米片而研发,所制备的 $CF/TiO_2/C_3N_4$ 布对还原 Cr^{6+} 表现出先进的光电流和光催化活性(Shen et al., 2018)。

TiO_2-ZrO_2 由于具有相对较高的化学稳定性和良好的吸附特性,已被广泛应用于去除水中重金属离子。Yan et al. (2020)采用固溶体光催化剂 TiO_2-ZrO_2 ,通过光还原同时去除废水中共存的 Cu^{2+} 和 Cr^{6+} ,结果表明,以 $HCOOH-HCOONa$ 为牺牲剂,在紫外光照射下, $Ti_{0.95}Zr_{0.05}$ 可以同时有效地去除混合废水中的两种重金属离子。多相光催化是一种从水溶液中去掉 Pb^{2+} 的简便方法,Thomas and Alexander (2020)成功合成了超顺磁性 $NiFe_2O_4-Pd$ 纳米杂化材料。 $NiFe_2O_4Pd$ 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除效率分别为98%和97%,其光催化活性高于裸露的 $NiFe_2O_4$ 。He et al. (2020)将一种新型掺银材料 $SnS_2@InVO_4$ 通过一种简单的水热方法,成功地合成了复合材料,用于废水中铀的高效去除,通过吸附和可见光催化的协同作用研究了合成复合材料对 U^{6+} 的去除,发现 $InVO_4$ 的最佳含量为2%,最高去除率为97.6%。此外,与纯 SnS_2 和Ag掺杂的 SnC_2 相比,Ag掺杂 $SnS_2@InVO_4$ 的复合材料在可见光下对可溶性 U^{6+} 转化为不溶性 U^{4+} 具有优异的光催化性能。

光催化技术多用于水中单一重金属离子的去除,目前对于利用光催化技术同时去除水中多种重金属离子的研究还较少(许振民和施利毅,2020)。光催化技术受反应器和催化剂的影响,除催化剂本身性能、降解浓度、pH值、温度、污染物的带电性质、反应器和光源灯对去除金属效率也有较大影响(Ren et al., 2021)。总体来说,光催化技术反应条件温和、工艺简单、成本低、效益高,无二次污染,不会对环境造成负担,是一种较绿色的重金属去除技术,但其去除效率受光催化剂的影响,而光催化剂的使用寿命短,催化剂的抗污染和抗中毒能力差,同时由于实验室使用的光源强度与太阳光不一致,实际去除效果可能与实验效果存在偏差。

4 问题及讨论

4.1 治理技术分析及优选

废水中的重金属不同于有机污染物,无论采用上述哪种技术处理都不能使其分解破坏,只能转移

其存在的位置、物理和化学形态。因此,从防治环境污染和资源合理利用两方面综合考虑,废水中重金属最理想的处理原则应该是高效低耗地去除重金属离子,同时实现废水回用和重金属回收。

按照上述原则,将重金属废水的处理方法分为两类:(1)使废水中溶解态的重金属转变为不溶解态的重金属化合物,经沉淀和上浮法从废水中除去,包括化学沉淀、离子浮选、离子交换、混凝/絮凝、电化学方法、生物吸附、光催化等方法。(2)将废水中的重金属在不改变其化学形态的情况下进行浓缩和分离,包括常规吸附、纳米吸附剂、水凝胶、膜分离法、电渗析法等。当然,由于每种去除技术又可以细分为很多技术,对应的机理可能有多种,上述分类方法并不绝对,应根据具体技术对某种重金属形态的改变与否加以区分。目前,工业废水的处理大多采用第一类方法,但该方法只是一种污染转移,将废水中溶解的重金属转化成沉淀或更加易于处理的形式,对这些物质最终的处置,通常是填埋。然而,重金属对环境的危害依然长期存在,常常造成对地下水和地表水的污染,对这种污染的治理需要付出更加昂贵的代价。因此从重金属回收的角度考虑,第二类方法更为合适,因为第二类方法是重金属可以直接以原状态浓缩回用到生产工艺中。但是,第二类方法成本高,不适合处理大流量工业废水。上述各种重金属去除方法在含重金属废水的处理中均有广泛的应用空间,同时也存在着一些缺陷。如物理化学方法具有操作成本高、污泥产量高、能耗高、具有金属选择性等缺点,而生物方法对pH值和温度依赖性强、对能量和维护的需求高。因此,实际处理废水中的重金属时通常要根据废水中重金属离子的种类、浓度、水量等特点,选用一种或几种去除技术组合使用。表2给出了从工业废水中去除重金属技术的优劣和适用范围。

4.2 发展趋势

随着重金属污染对环境和人类造成的危害日益凸显,对重金属去除技术的要求也将进一步提高。

(1)研究和发新型天然吸附剂、膜技术和生物技术,发挥它们成本低、效率高的优势。比如,纳滤和纳米颗粒均具有良好的处理效果,但由于压降过大,纳米颗粒不能用于填充柱,应该开发一种技

术将纳米颗粒掺入纳米纤维膜中,并用于重金属和这些纳米颗粒的再生;对于已经研发出来的聚合物材料和纳米材料,需要将pH、温度、压力等参数调整为合适值;针对特定的废水,比较不同功能材料在去除重金属方面的选择性和成本,以降低成本并提高效率。

(2)加强新型重金属去除技术的机理研究。比如微生物吸附法,需要在现有研究的基础上,着重通过现代分析技术研究金属离子在细胞内外的沉积部位和状态、金属与细菌中的特定官能团,并结合材料学、分子生物学、基因工程学等学科,研发更加高效的微生物菌种。

(3)重金属废水是一个十分复杂的混合体系,组成复杂,包含着许多类型且不同浓度的重金属,用单一技术处理已经很难达到要求。因此,为了获得最好的重金属去除效果,必须重点加强现有重金属处理技术的综合应用,形成各种组合工艺,扬长避短。

5 结 论

化学沉淀、吸附、离子浮选、离子交换、混凝/絮凝、电化学方法、纳米吸附材料、水凝胶、膜分离、生物吸附、电渗析和光催化等技术已被用于处理含重金属的废水。化学沉淀和吸附法是最常用的技术,高浓度下具有较高的去除效率。电化学方法、纳米吸附材料、水凝胶等技术均具有很高的处理效率,但高昂的成本限制了其广泛应用,一般主要用于小规模废水的处理。混凝/絮凝、膜分离、植物修复法一般用作预处理或后处理,与其他技术联用可以取得优异的去除效率。离子浮选、离子交换、电化学方法和膜分离技术可用于重金属的回收。生物吸附由于环境友好、成本低廉,受到越来越多的关注。

上述各种重金属去除方法在含重金属废水的处理中均有广泛的应用空间,同时也存在着一些缺陷。组合工艺是提高重金属分离效率的一种可行方法。研究和发新型天然吸附剂、膜技术和生物技术,加强多种技术的综合应用,是治理重金属污染的有效途径。根据废水的来源和修复规模,比较和考虑不同处理技术的环境影响、整体处理性能以及经济参数(例如资本投资和运营成本),则是在重金属去除技术应用前必须考虑的问题。

表2 治理技术方法的对比分析
Table 2 Comparative analysis of treatment methods

技术	优点	缺点	影响因素	适用范围
化学沉淀	操作简单、成本低； 温度范围宽	产生大量有毒污泥； 不能处理酸性废水、含大量络合剂的废水； 缺乏特异性	pH, 金属离子种类及浓度	处理高浓度重金属废水
吸附	条件温和、适用范围宽； 操作简单、周期短； 选择性好	吸附容量低； 选择性差、效率低	温度, pH, 污染物浓度, 接触时间、吸附剂性质, 悬浮颗粒、油和润滑油及其他污染物的存在	处理高浓度重金属废水
离子浮选	操作简单灵活； 能耗低、占地面积小； 污泥量少； 选择性好、效率高	捕收剂浓度高；影响因素多	离子符号、化合价和半径, 捕集剂的溶解度、用量、分离机理的类型, 空气流速, 溶液中竞争离子	用于贵金属回收、几种离子的选择性分离、稀土元素的预处理
离子交换	效率高； 可以回收重金属； 污泥量少	工艺复杂, 需洗脱再生； 产生高浓度的洗脱液； 成本高；二次污染	溶液组成、pH、污染程度。	去除单一离子、处理低浓度重金属废水
混凝/絮凝	操作简单、能耗低； 选择性好； 污泥易处理； 选择性好；	不能完全处理重金属废水, 需其他技术相结合； 产生大量有毒污泥, 造成二次污染	混凝剂类型、剂量、pH、温度、离子强度, 溶液性质、浓度、总溶解固体和颗粒大小与分布	用作预处理和后处理
电化学方法	可回收重金属； 操作简单、工艺成熟、 占地面积小； 效率高、污泥量少； 效率高；	pH敏感； 需经常更换电极； 能耗大、成本高	电池类型, 电极, 电流密度	处理小规模废水或高浓度重金属废水, 可用于重金属回收
纳米吸附材料	选择性好； 对广谱光的光催化反应优异； 抗微生物活性	稳定性差, 易于团聚； 分离和重复使用困难； 成本高, 二次污染	材料表面的官能团、络合物、比表面积等特性, 吸附剂用量	适用于小规模废水处理
水凝胶	优异的吸水、保水、吸附性能； 可再生、重复性好、环境友好； 选择性好	制备工艺复杂； 生物分解性差	水凝胶类型, 溶液pH, 重金属类型	适用于小规模废水处理
膜分离	操作简单、能耗低、效率高； 选择性好、易于回收分离； 节能环保	机械性能及稳定性差； 易被污染和阻塞、清洗困难；膜组件昂贵、成本高； 单独使用很难获得最佳效果	压力, 温度, 膜的渗透性, 溶液中存在的分子或离子浓度	与其他技术耦合实现重金属的去除
生物吸附	微生物吸附：选择性好、效率高, 无二次污染, pH值范围宽, 易于分离回收； 农业废弃物吸附：成本低； 植物吸附：操作简单, 可以修复大量污染物, 选择性好	微生物对温度和pH要求高； 植物修复法处理周期长、不具有广谱性	吸附时间, 吸附剂粒径, pH值, 温度, 重金属离子浓度	微生物吸附法适用于当传统技术效率低且去除成本高昂时；植物修复法适合后期的长期维护和深度处理
电渗析	工艺成熟、操作简单； 反应条件温和； 效率高, 重复性好	能耗高； 影响因素多； 处理不同重金属需调节pH	外加电流和电压, 温度, 流速, 重金属浓度, 膜特性及pH	酸性工业废水重金属离子的分离, 废水中低浓度的重金属离子
光催化	操作方便； 成本低、效率高； 无二次污染	实际应用效果较差； 催化剂的使用寿命短； 抗污染能力差	催化剂性能, 降解浓度, pH, 温度, 污染物的带电性质, 反应器和光源灯	废水中单一重金属离子的去除

References

- Acero J L, Javier B F, Real F J, Teva F. 2016. Micropollutants removal from retentates generated in ultrafiltration and nanofiltration treatments of municipal secondary effluents by means of coagulation, oxidation, and adsorption processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 289: 48–58.
- Aghababai B A, Akbar E. 2020. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A review[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 17: 100503.
- Ahmed S F, Mofijur M, Nuzhat S, Chowdhury A T, Rafa N, Uddin M A, Inayat A, Mahlia TM I, Ong H C, Chia W Y, Show P L. 2021. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 416: 125912.
- Ahmed S F, Mofijur M, Ahmed B, Mehnaz T, Mehejabin F, Maliat D, Hoang A T, Shafiuallah G M. 2022. Nanomaterials as a sustainable choice for treating wastewater[J]. *Environmental Research*, 214(1): 113807.
- Al-Enezi G, Hamoda M F, Fawzi N. 2004. Ion exchange extraction of heavy metals from wastewater sludges[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 39(2): 455–464.
- Ali I, Gupta V K. 2006. Advances in water treatment by adsorption technology[J]. *Nature Protocols*, 1(6): 2661–2667.
- Almubaddal F, Alrumaihi K, Ajbar A. 2009. Performance optimization of coagulation/flocculation in the treatment of wastewater from a polyvinyl chloride plant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1): 431–438.
- Aluz B, Veli S. 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1/3): 482–488.
- An C J, Huang G, Yao Y, Zhao S. 2017. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 579: 537–556.
- Arana J J, Christensen F M S, Wang Y, Wei Z. 2022. Electrodialysis for metal removal and recovery: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 435(2): 134857.
- Asghar H M A, Hussain S N, Brown N W, Roberts E P L. 2019. Comparative adsorption–regeneration performance for newly developed carbonaceous adsorbent[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 69: 90–98.
- Aslam M M A, Kuo H W, Den W, Usman M, Sultan M, Ashraf H. 2021. Functionalized carbon nanotubes (CNTs) for water and wastewater treatment: Preparation to application[J]. *Sustainability*, 13(10): 5717.
- Atta A M, Ismail H S, Elsaad A M. 2012. Application of anionic acrylamide–based hydrogels in the removal of heavy metals from waste water[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(4): 2500–2510.
- Ayansina S A. 2017. A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(1): 94.
- Bai Y, Bartkiewicz B. 2009. Removal of cadmium from wastewater using ion[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18(6): 1191–1195.
- Bao Liran, Deng Hai, Jia Zhongmin, Li Yu, Dong Jinxiu, Yan Minshu, Zhang Fenglei. 2020. Ecological and health risk assessment of heavy metals in farmland soil of northwest Xiushan, Chongqing[J]. *Geology in China*, 47(6): 1625–1636 (in Chinese with English abstract).
- Barakat M A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4): 361–377.
- Bellouk H, Mrabet I E, Tanji K, Nawdali M, Benzina M, Eloussaief M, Zaitan H. 2022. Performance of coagulation–flocculation followed by ultra–violet/ultrasound activated persulfate/hydrogen peroxide for landfill leachate treatment[J]. *Scientific African*, 17: e01312.
- Bolisetty S, Peydayesh M, Mezzenga R. 2019. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: Review and analysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 48(2): 463–487.
- Brbootl M M, AbiD B A, Al–Shuwaikl N M. 2011. Removal of heavy metals using chemicals precipitation[J]. *Journal of Engineering Technology*, 29(3): 595–612.
- Briffa J, Sinagra E, Blundell R. 2020. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans[J]. *Heliyon*, 6(9): e04691.
- Campione A, Gurreri L, Ciofalo M, Micale G, Tamburini A, Cipollina A. 2018. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications[J]. *Desalination*, 434: 121–160.
- Carolin C F, Kumar P S, Saravanan A, Joshiba G J, Naushad M. 2017. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3): 2782–2799.
- Çelebi H, Gok G, Gok O. 2020. Adsorption capability of brewed tea waste in waters containing toxic lead(II), cadmium(II), nickel(II), and zinc(II) heavy metal ions[J]. *Scientific Report*, 10(1): 17570.
- Chai J B, Au P I, Mubarak N M, Khalid M, Ng W P, Jagadish P, Walvekar R, Abdullah E C. 2020. Adsorption of heavy metal from industrial wastewater onto low–cost Malaysian kaolin clay–based adsorbent[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(12): 13949–13962.
- Chai W S, Cheun J Y, Kumar P S, Mubashir M, Majeed Z, Banat F, Ho S H, Show P L. 2021. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application[J]. *Journal of Cleaner Production*, 296: 126589.
- Chang L P, Cao Y J, Fan G X, Li C, Peng W J. 2019. A review of the applications of ion floatation: wastewater treatment, mineral

- beneficiation and hydrometallurgy[J]. *RSC Advances*, 9: 20226.
- Chaudhary A J, Goswami N C, Grimes S M. 2003. Electrolytic removal of hexavalent chromium from aqueous solutions[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 78(8): 877–883.
- Cheballah K, Sahmoune A, Messaoudi K, Drouiche N, Lounici H. 2015. Simultaneous removal of hexavalent chromium and COD from industrial wastewater by bipolar electrocoagulation[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 96: 94–99.
- Chen Q Y, Yao Y, Li X Y, Lu J, Zhou J, Huang Z L. 2018. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 26: 289–300.
- Chen Zhenyu, Zhao Yuanyi, Chen Danli, Huang Haitao, Zhao Yu, Wu Yujing. 2023. Ecological risk assessment and early warning of heavy metal cumulation in the soils near the Luanchuan molybdenum polymetallic mine concentration area, Henan Province, central China[J]. *China Geology*, 6: 15–26.
- Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscilny P, Robens E. 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method[J]. *Chemosphere*, 56(2): 91–106.
- Devda V, Chaudhary K, Varjani S, Pathak B, Patel A K, Singhania R R, Taherzadeh M J, Ngo H H, Wong J W C, Guo W, Chaturvedi P. 2021. Recovery of resources from industrial wastewater employing electrochemical technologies: status, advancements and perspectives[J]. *Bioengineered*, 12(1): 4697–4718.
- Dizge N, Keskinler B, Barlas H. 2009. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1/3): 915–926.
- Farah I A, Ahmed A M. 2011. Removal of copper ion from wastewater by flotation[J]. *Journal of Engineering*, 17(6): 1483–1491.
- Fatehizadeh A, Rahimi S, Ahmadian M, Barati R, Yousefi N, Moussavi S P, Rahimi K, Reshadat S, Ghasemi S R, Gilan N R. 2014. Photocatalytic removal of cadmium(II) and lead(II) from simulated wastewater at continuous and batch system[J]. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 3(1): 31.
- Foo K Y, Hameed B H. 2009. A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2/3): 552–559.
- Gad Y H. 2008. Preparation and characterization of poly(2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid)/Chitosan hydrogel using gamma irradiation and its application in wastewater treatment[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(9): 1101–1107.
- Gao J, Qiu Y R, Hou B, Zhang Q, Zhang X D. 2018. Treatment of wastewater containing nickel by complexation-ultrafiltration using sodium polyacrylate and the stability of PAA-Ni complex in the shear field[J]. *Chemical Engineering Journal*, 334: 1878–1885.
- Gao Liya. 2022. Research progress of heavy metal water pollution treatment methods[J]. *Chemical Engineer*, 36(4): 56–60 (in Chinese with English abstract).
- Golob V, Vinder A, Simonic M. 2005. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents[J]. *Dyes and Pigments*, 67(2): 93–97.
- Gong Miaomiao, Wang Guangrong. 2018. Biological adsorbent and its research progress[J]. *Journal of Chifeng University (Natural Science Edition)*, 34(6): 36–39 (in Chinese with English abstract).
- Hamdaoui O. 2009. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: modeling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2/3): 737–746.
- Hamdy A, Mostafa M K, Nasr M. 2018. Zero-valent iron nanoparticles for methylene blue removal from aqueous solutions and textile wastewater treatment, with cost estimation[J]. *Water Science Technology*, 78(1/2): 367–378.
- Haripriyan U, Gopinath K P, Arun J. 2022. Chitosan based nano adsorbents and its types for heavy metal removal: A mini review[J]. *Materials Letters*, 312: 131670.
- Hazrat A, Ezzat K, Ikram I. 2019. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation[J]. *Journal of Chemistry*, 2019: 1–14.
- He J, Strezov V, Kumar R, Weldekidan H, Jahan S, Dastjerdi B H, Zhou X T, Kan T. 2019. Pyrolysis of heavy metal contaminated avicennia marina biomass from phytoremediation: Characterisation of biomass and pyrolysis products[J]. *Journal of Cleaner Production*, 234: 1235–1245.
- He S, Yang Z Q, Cui X D, Zhang X Y, Niu X J. 2020. Fabrication of the novel Ag-doped SnS₂@InVO₄ composite with high adsorption-photocatalysis for the removal of uranium (VI)[J]. *Chemosphere*, 260: 127548.
- Hoseinian F S, Rezaei B, Kowsari E, Safari M. 2019. A hybrid neural network/genetic algorithm to predict Zn(II) removal by ion flotation[J]. *Separation Science and Technology*, 55(6): 1197–1206.
- Huang G X, Sun J C, Zhang Y, Chen Z Y, Liu F. 2013. Impact of anthropogenic and natural processes on the evolution of groundwater chemistry in a rapidly urbanized coastal area, South China[J]. *Science of The Total Environment*, 463–464: 209–221.
- Ihsanullah A A, Al-Amer A M, Laoui T, Al-Marri M J, Nasser M S, Khraisheh M, Atieh M A. 2016. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 157: 141–161.
- Jafarigol E, Afshar G R, Hajipour A, Pahlevani H, Baghban S M. 2021. Tough dual-network GAMAAX hydrogel for the efficient removal of cadmium and nickel ions in wastewater treatment applications[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 94: 352–360.

- Jéssica M N, Jorge D O, Andrea C L R, Seima G F L. 2019. Biosorption Cu(II) by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Biotechnology Reports*, 21: e00315.
- Ji S M, Tiwari A P, Kim H Y. 2020. Graphene oxide coated zinc oxide core-shell nanofibers for enhanced photocatalytic performance and durability[J]. *Coatings*, 10(12): 1183.
- Kabdasli I, Arslan T, Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I, Tunay O. 2009. Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1/3): 838-845.
- Kabra K, Chaudhary R, Sawhney R L. 2008. Solar photocatalytic removal of metal ions from industrial wastewater[J]. *Environmental Progress*, 27(4): 487-495.
- Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. 2001. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste[J]. *Bioresource Technology*, 76: 63-65.
- Kang S Y, Lee J U, Moon S H, Kim K W. 2004. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater[J]. *Chemosphere*, 56(2): 141-147.
- Khattab I A, Shaffei M F, Shaaban N A, Hussein H S, Abd E S S. 2013. Electrochemical removal of copper ions from dilute solutions using packed bed electrode. Part I[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22(1): 199-203.
- Kurniawan T A, Chan G Y S, Lo W H, Babel S. 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 118(1/2): 83-98.
- Kwak H W, Lee K H. 2018. Polyethylenimine-functionalized silk sericin beads for high-performance remediation of hexavalent chromium from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 207: 507-516.
- Ladeira A C Q, Morais C A. 2005. Uranium recovery from industrial effluent by ion exchange-column experiments[J]. *Minerals Engineering*, 18(13/14): 1337-1340.
- Lei C Y, Bian Y, Zhi F K, Hou X H, Lv C N, Hu Q. 2022. Enhanced adsorption capacity of cellulose hydrogel based on corn stalk for pollutants removal and mechanism exploration[J]. *Journal of Cleaner Production*, 375: 134130.
- Li Bowen, Yang Guijin. 2021. Research progress of heavy metal wastewater treatment technology[J]. *Comprehensive Utilization of Resources in China*, 39(11): 87-92 (in Chinese with English abstract).
- Li Xinjuan, Wang Wensheng, Tang Liang. 2020. Research on treatment methods of heavy metal pollution in water[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 48(5): 27-29 (in Chinese with English abstract).
- Liu H, Zhang F, Peng Z Y. 2019. Adsorption mechanism of Cr(VI) onto GO/PAMAMs composites[J]. *Scientific Reports*, 9(1): 3663.
- Liu Ruiping, Xu Youning, Zhang Jianghua, Wang Wenke, Rafay M Elwardany. 2020. Effects of heavy metal pollution on farmland soils and crops: A case study of the Xiaoqinling Gold Belt, China[J]. *China Geology*, 3: 402-410.
- Ma L J, Islam S M, Liu H Y, Zhao J, Sun G B, Li H F, Ma S, Kanatzidis M G. 2017. Selective and efficient removal of toxic oxoanions of As(III), As(V), and Cr(VI) by layered double hydroxide intercalated with MoS_4^{2-} [J]. *Chemistry of Materials*, 29: 3274-3284.
- Ma X F, Liu X, Anderson D P, Chang P R. 2015. Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution[J]. *Food Chemistry*, 181: 133-139.
- Mani D, Kumar C, Patel N K. 2015. Hyperaccumulator oilcake manure as an alternative for chelate-induced phytoremediation of heavy metals contaminated alluvial soils[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 17(1/6): 256-263.
- Mei Guangquan. 2004. Harm and treatment of heavy metal wastewater[J]. *Journal of Trace Elements and Health Research*, 21(4): 54-56 (in Chinese with English abstract).
- Mohd N N, Asyraf M R M, Khalina A, Abdullah N, Sabaruddin F A, Kamarudin S H, Ahmad S, Mahat A M, Lee C L, Aisyah H A, Norrahim M N F, Ilyas R A, Harussani M M, Ishak M R, Sapuan S M. 2021. Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: An overview[J]. *Polymers (Basel)*, 13(7): 1047.
- Molinari R, Argurio P. 2017. Arsenic removal from water by coupling photocatalysis and complexation-ultrafiltration processes: a preliminary study[J]. *Water Research*, 109: 327-336.
- Muhammad E M H N, Obidul H A K, Binti Y R. 2016. The removal of heavy metal ions from wastewater/aqueous solution using polypyrrole-based adsorbents: a review[J]. *RSC Advances*, 6(18): 14778-14791.
- Nabid M R, Sedghi R, Behbahani M, Arvan B, Heravi M M, Oskooie H A. 2014. Application of poly(1, 8-diaminonaphthalene/multiwalled carbon nanotubes-COOH) hybrid material as an efficient sorbent for trace determination of cadmium and lead ions in water samples[J]. *Journal of Molecular Recognition*, 27(7): 421-428.
- Nanseu-Njiki C P, Tchamango S R, Ngom P C, Darchen A, Ngameni E. 2009. Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2/3): 1430-1436.
- Nazaripour M, Reshadi M A M, Mirbagheri S A, Nazaripour M, Bazargan A. 2021. Research trends of heavy metal removal from aqueous environments[J]. *Journal of Environmental Management*, 287: 112322.
- Nemati M, Hosseini S M, Shabani M. 2017. Novel electro dialysis cation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; heavy metal ions removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 337: 90-104.
- Niu Yile, Liu Yunguo, Lu Pei, Zhou Ming. 2005. Research progress on

- the status quo of ecological destruction and control technology of mines in China[J]. *Environmental Science and Management*, (5): 59–60, 66 (in Chinese with English abstract).
- Pandey L M. 2021. Surface engineering of nano-sorbents for the removal of heavy metals: Interfacial aspects[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1): 104586.
- Peng H, Guo J. 2020. Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 18: 2055–2068.
- Perumal S, Atchudan R, Yoon D H, Joo J, Cheong I W. 2019. Spherical chitosan gelatin hydrogel particles for removal of multiple heavy metal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(23): 9900–9907.
- Plattes M, Bertrand A, Schmitt B, Sinner J, Verstraeten F, Welfring J. 2007. Removal of tungsten oxyanions from industrial wastewater by precipitation, coagulation and flocculation processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3): 613–615.
- Priyadarshane M, Das S. 2021. Biosorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: a comprehensive review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9: 104686.
- Qiu H, Zhang S J, Pan B C, Zhang W M, Lü L. 2012. Effect of sulfate on Cu(II) sorption to polymer-supported nano-iron oxides: behavior and XPS study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 366(1): 37–43.
- Rai P K, Lee S S, Zhang M, Tsang Y F, Kim K H. 2019. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management[J]. *Environment International*, 125: 365–385.
- Rajkumar D, Palanivelu K. 2004. Electrochemical treatment of industrial wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 113(1/3): 123–129.
- Rangabhashiyam S, Nakkeeran E, Anu N, Selvaraju N. 2014. Biosorption potential of a novel powder, prepared from *Ficus auriculata* leaves, for sequestration of hexavalent chromium from aqueous solutions[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 41(11): 8405–8424.
- Rehman K, Fatima F, Waheed I, Akash M S H. 2018. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences[J]. *Journal of Cellular Biochemistry*, 119(1): 157–184.
- Reig M, Vecino X, Valderrama C, Gibert O, Cortina J L. 2018. Application of electrodialysis for the removal of As from metallurgical process waters: recovery of Cu and Zn[J]. *Separation and Purification Technology*, 195: 404–412.
- Ren G M, Han H T, Wang Y X, Liu S T, Zhao J Y, Meng X C, Li Z Z. 2021. Recent advances of photocatalytic application in water treatment: a review[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 11(7): 1804.
- Rengaraj S, Joo C K, Kim Y, Yi J. 2003. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 102(2/3): 257–275.
- Sanmuga P E, Senthamil S P. 2017. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) – an efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – a review[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: 3548–3558.
- Santhosh C, Velmurugan V, Jacob G, Jeong S K, Grace A N, Bhatnagar A. 2016. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 306: 1116–1137.
- Santhy K, Selvapathy P. 2010. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon[J]. *Separation Science and Technology*, 39(14): 3331–3351.
- Sepehri A, Sarrafzadeh M H, Avateffazeli M. 2020. Interaction between *Chlorella vulgaris* and nitrifying-enriched activated sludge in the treatment of wastewater with low C/N ratio[J]. *Journal of Cleaner Production*, 247: 119164.
- Shafaqat A, Zohaib A, Muhammad R, Ihsan Z, İlkay Y, Aydın Ü, Mohamed A D, May B J, Mirza H, Dimitris K. 2020. Application of floating aquatic plants in phytoremediation of heavy metals polluted water: A review[J]. *Sustainability*, 12(5): 1927.
- Shen X F, Song L L, Luo L, Zhang Y, Zhu B, Liu J S, Chen Z G, Zhang L S. 2018. Preparation of TiO₂/C₃N₄ heterojunctions on carbon-fiber cloth as efficient filter-membrane-shaped photocatalyst for removing various pollutants from the flowing wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 532: 798–807.
- Sher F, Malik A, Liu H. 2013. Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4): 684–689.
- Shrestha R, Ban S, Devkota S, Sharma S, Joshi R, Tiwari A P, Kim H Y, Joshi M K. 2021. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: a review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4): 105688.
- Singh N B, Nagpal G, Agrawal S, Rachna. 2018. Water purification by using adsorbents: A review[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 11: 187–240.
- Somu P, Paul S. 2018. Casein based biogenic-synthesized zinc oxide nanoparticles simultaneously decontaminate heavy metals, dyes, and pathogenic microbes: A rational strategy for wastewater treatment[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(10): 2962–2976.
- State Administration for Market Regulation and Standardization Administration. 2022. Standards for Drinking Water Quality (GB 5749–2022)[S] (in Chinese).
- Su S, Wu W H, Gao J M, Lu J X, Fan C H. 2012. Nanomaterials-based sensors for applications in environmental monitoring[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 22(35): 18101.
- Sultana N, Hossain S M Z, Mohammed M E, Irfan M F, Haq B,

- Faruque M O, Razzak S A, Hossain M M. 2020. Experimental study and parameters optimization of microalgae based heavy metals removal process using a hybrid response surface methodology–crow search algorithm[J]. *Scientific Reports*, 10(1): 15068.
- Sun Ken, Hua Yufeng, Wang Zhenyue. 2022. Research on heavy metal pollution and health risk assessment of industrial wastewater[J]. *Journal of North China University of Water Resources and Hydropower (Natural Science Edition)*, 43(3): 99–108 (in Chinese with English abstract).
- Teh C Y, Budiman P M, Shak K P Y, Wu T Y. 2016. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(16): 4363–4389.
- Thomas B, Alexander L K. 2020. Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} toxic heavy metal ions driven by Fermi level modification in $NiFe_2O_4$ –Pd nano hybrids[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 288: 121417.
- Tran T K, Chiu K F, Lin C Y, Leu H J. 2017. Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(45): 27741–27748.
- Wahaab R A, Moawad A, Taleb E, Ibrahim H S, El–Nazer H. 2010. Combined photocatalytic oxidation and chemical coagulation for cyanide and heavy metals removal from electroplating wastewater[J]. *World Applied Sciences Journal*, 8(4): 462–469.
- Wahyusi K N, Utami L I, Aprilio S, Fergina N. 2020. Reduction of Pb and Cr levels in paper industrial liquid waste with ion exchange method[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 1569(4): 042054.
- Wang J L, Tang X B, Liang H, Bai L M, Xie B H, Xing J J, Wang T Y, Zhao J, Li G B. 2020. Efficient recovery of divalent metals from nanofiltration concentrate based on a hybrid process coupling single–cation electrolysis (SCE) with ultrafiltration (UF) [J]. *Journal of Membrane Science*, 602: 117953.
- Wang L X, Li J C, Jiang Q, Zhao L J. 2012. Water–soluble Fe_3O_4 nanoparticles with high solubility for removal of heavy–metal ions from waste water[J]. *Dalton Trans*, 41(15): 4544–4551.
- Wang Y, Meng D P, Fei L, Dong Q, Wang Z L. 2019. A novel phytoextraction strategy based on harvesting the dead leaves: cadmium distribution and chelator regulations among leaves of tall fescue[J]. *Science of the Total Environment*, 650(2): 3041–3047.
- Wattigney W A, Irvin–Barnwell E, Li Z, Davis S I, Manente S, Maqsood J, Scher D, Messing R, Schuldt N, Hwang S A, Aldous K M, Lewis–Michl E L, Ragin–Wilson A. 2019. Biomonitoring programs in Michigan, Minnesota and New York to assess human exposure to Great Lakes contaminants[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 222(1): 125–135.
- Wei Lai. 2017. Research progress of synthetic hydrogel materials and their treatment of heavy metal ions in water[J]. *Journal of Hubei University (Natural Science)*, 39(1): 1–6 (in Chinese with English abstract).
- Wei X Z, Kong X, Wang S X, Xiang H, Wang J D, Chen J Y. 2013. Removal of heavy metals from electroplating wastewater by thin–film composite nanofiltration hollow–fiber membranes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(49): 17583–17590.
- WHO. 2017. Guidelines for drinking–water quality: Fourth edition incorporating the first addendum[J]. World Health Organization.
- Widrig C A, Porter M D, Ryan M D, Strein T G, Ewing A G. 1990. Dynamic electrochemistry: Methodology and application[J]. *Analytical Chemistry*, 62(12): 1R.
- Wu R P. 2019. Removal of heavy metal ions from industrial wastewater based on chemical precipitation method[J]. *Ekoloji*, 28(107): 2443–2452.
- Xu Zhenmin, Shi Liyi. 2020. Research progress of photocatalytic removal of heavy metal ions from water[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 26(4): 491–505 (in Chinese with English abstract).
- Yan R H, Luo D Y, Fu C Y, Tian W, Wu P, Wang Y, Zhang H, Jiang W. 2020. Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) ions from wastewater by photoreduction with TiO_2 – ZrO_2 [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 33: 101052.
- Yang J Y, Hou B H, Wang J K, Tian B Q, Bi J T, Wang N, Li X, Huang X. 2019. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 9(3): 123.
- Yang Weilong, Bai Yuming, Li Yongli, Hu Haoyuan, Du Xin. 2022. Plant optimal screening for contaminated soil remediation in an iron mining tailing of Baotou, Inner Mongolia[J]. *Geology in China*, 49(3): 683–694 (in Chinese with English abstract).
- Yu Yongquan, Huang Weiwei, Dong Jianjiang, Zhu Qifa, Lu Dianna, Liu Yongming. 2017. Study on the mechanism of adsorption of heavy metal cadmium by *Pseudomonas nitroreducens*[J]. *China Environmental Science*, 37(6): 2232–2238 (in Chinese with English abstract).
- Zakeri K M, Abdollahy M, Khalesi M R, Rezaei B. 2020. Selective separation of neodymium from synthetic wastewater by ion flotation[J]. *Separation Science and Technology*, 56(10): 1802–1810.
- Zhang C Q, Hu Z Q, Li P, Gajaraj S. 2016. Governing factors affecting the impacts of silver nanoparticles on wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 572: 852–873.
- Zhang J F, Li Y, Xie X D, Zhu W H, Meng X G. 2019. Fate of adsorbed Pb(II) on graphene oxide under variable redox potential controlled by electrochemical method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 367: 152–159.
- Zhang X S, Zhang M M, He J, Wang Q X, Li D S. 2019. The spatial–temporal characteristics of cultivated land and its influential factors in the low hilly region: A case study of Lishan Town, Hubei Province, China[J]. *Sustainability*, 11(14): 3810.
- Zhao D P, Wu X. 2018. Nanoparticles assembled SnO_2 nanosheet

- photocatalysts for wastewater purification[J]. *Materials Letters*, 210: 354–357.
- Zhou Q Q, Yang N, Li Y Z, Ren B, Ding X H, Bian H L, Yao X. 2020. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017[J]. *Global Ecology and Conservation*, 22: e00925.
- Zhu G C, Zheng H L, Zhang Z, Tshukudu T, Zhang P, Xiang X Y. 2011. Characterization and coagulation– flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 178: 50–59.
- Zhu W P, Sun S P, Gao J, Fu F J, Chung T S. 2014. Dual– layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater[J]. *Journal of Membrane Science*, 456: 117–127.
- Zhu Y, Fan W H, Zhou T T, Li X M. 2019. Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 678: 253–266.
- Zuo J X, Fan W H, Wang X L, Ren J Q, Zhang Y, Wang X R, Zhang Y, Yu T, Li X M. 2018. Trophic transfer of Cu, Zn, Cd, and Cr, and biomarker response for food webs in Taihu Lake, China[J]. *RSC Advances*, 8(7): 3410–3417.
- 鲍丽然, 邓海, 贾中民, 李瑜, 董金秀, 严明书, 张风雷. 2020. 重庆秀山西北部农田土壤重金属生态健康风险评价[J]. *中国地质*, 47(6): 1625–1636.
- 高利亚. 2022. 重金属水污染处理方法的研究进展[J]. *化学工程师*, 36(4): 56–60.
- 国家市场监督管理总局和国家标准化管理委员会. 2022. 生活饮用水卫生标准(GB 5749–2022)[S].
- 巩苗苗, 王光荣. 2018. 生物吸附剂及其研究进展[J]. *赤峰学院学报(自然科学版)*, 34(6): 36–39.
- 李博文, 杨桂锦. 2021. 重金属废水处理技术研究进展[J]. *中国资源综合利用*, 39(11): 87–92.
- 李欣娟, 王文生, 唐亮. 2020. 水中重金属污染处理方法研究[J]. *广州化工*, 48(5): 27–29.
- 梅光泉. 2004. 重金属废水的危害及治理[J]. *微量元素与健康研究杂志*, 21(4): 54–56.
- 牛一乐, 刘云国, 路培, 周鸣. 2005. 中国矿山生态破坏现状及治理技术研究进展[J]. *环境科学与管理*, (5): 59–60, 66.
- 孙垦, 华宇峰, 王镇岳. 2022. 工业废水重金属污染与健康风险评估研究[J]. *华北水利水电大学学报(自然科学版)*, 43(3): 99–108.
- 魏来. 2017. 合成水凝胶材料及其对水体中重金属离子处理的研究进展[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 39(1): 1–6.
- 许振民, 施利毅. 2020. 光催化去除水体中重金属离子的研究进展[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 26(4): 491–505.
- 杨伟龙, 白宇明, 李永利, 胡浩远, 杜鑫. 2022. 内蒙古包头某铁矿尾矿库生态修复的植物优选研究[J]. *中国地质*, 49(3): 683–694.
- 喻涌泉, 黄魏魏, 董建江, 朱启法, 卢滇楠, 刘永民. 2017. 硝基还原假单胞菌吸附重金属镉的机理研究[J]. *中国环境科学*, 37(6): 2232–2238.

附中文参考文献