

工业重金属污水处理工艺的研究进展



林双龙, 崔宇菲, 骆雅萱, 姜云霞, 侯悦, 王妍, 齐跃红*

石家庄学院化工学院石家庄市低碳能源材料重点实验室, 河北石家庄 050035

摘要: 随着现代工业的飞速发展, 重金属废水的种类与排放量也与日俱增, 重金属污水具有不可生物降解性, 且排放标准也随着人们对于健康的不断要求而更新迭代。基于国内处理工业重金属污水的现状, 本文综述了重金属污水的来源与处理现状以及国内外从传统到现代化常用的处理工业污水的技术与工艺, 介绍了物理、化学、生物处理法对含重金属工业污水进行处理在实际应用中的优缺点, 对高级氧化技术以及生物处理法的发展趋势进行展望。生物处理法具有原料丰富、环境友好无污染等特点, 但现阶段生物技术研究不成熟, 应用不广泛, 若系统应用于工业处理重金属污水仍需进一步的研究。由重金属污水处理工艺发展而来的重金属污水处理设备或系统较少, 对于连续操作、自动化、规模化处理重金属污水问题仍待探究。从重金属废水处理后的污泥中提炼回收重金属在资源开发与利用领域也存在发展空间。本文回顾了处理重金属污水的方法并对其进行了评估, 以为工业重金属废水日后的大规模工业化发展指出研究方向, 提供实际应用参考。

关键词: 重金属污水; 回收; 处理工艺; 降解

DOI: [10.57237/j.res.2023.02.003](https://doi.org/10.57237/j.res.2023.02.003)

Research Progress of Industrial Heavy Metal Wastewater Treatment Process

Lin Shuanglong, Cui Yufei, Luo Yaxuan, Jiang Yunxia, Hou Yue, Wang Yan, Qi Yuehong*

Shijiazhuang Key Laboratory of Low Carbon Energy Materials, College of Chemical Technology, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China

Abstract: With the rapid development of modern industry, the types and emissions of heavy metal wastewater are also increasing day by day. Heavy metal wastewater is non biodegradable, and discharge standards are also updated and iterated with people's continuous requirements for health. Based on the current situation of industrial heavy metal wastewater treatment in China, this paper summarizes the sources and treatment status of heavy metal wastewater, as well as the commonly used technologies and processes for industrial wastewater treatment from traditional to modern at home and abroad, introduces the advantages and disadvantages of physical, chemical and biological treatment methods for industrial wastewater containing heavy metals in practical applications, and looks forward to the development trend of Advanced oxidation process and biological treatment methods. The biological treatment method has the characteristics of rich raw materials, environmentally friendly and pollution-free, but at present, the research on biotechnology is not mature and its application is not widespread. If the system is applied to industrial treatment of heavy metal wastewater, further research is still needed. There are few heavy metal wastewater treatment equipment or systems developed from heavy metal wastewater treatment processes, and the issues of continuous operation, automation,

基金项目: 河北省自然科学基金青年基金 (B2021106003); 河北省高等学校青年拔尖人才计划项目 (BJ2021097).

*通信作者: 齐跃红, qiyuehong123@126.com

收稿日期: 2023-03-28; 接受日期: 2023-05-23; 在线出版日期: 2023-06-15

<http://www.resenvsci.org>

and large-scale treatment of heavy metal wastewater still need to be explored. There is also room for development in the field of resource development and utilization by extracting and recovering heavy metals from sludge after heavy metal wastewater treatment. This article reviews the methods for treating heavy metal wastewater and evaluates them, with the aim of pointing out research directions and providing practical application references for the large-scale industrial development of industrial heavy metal wastewater in the future.

Keywords: Heavy Metal Sewage; Recycling; Treatment Process; Degradation

1 引言

随着工业生产的迅速崛起发展以及国家排放污水的标准不断提高。因工业而产生的各类废水的种类与数量迅猛增加,所带来的环境污染也日益积累,对水体的污染也日趋严重。总的来说,不管从保护环境的层面还是保护人类的健康与安全的层面看,对工业污水的处理问题亟待解决。

为响应中国“防治结合,预防为主,综合治理”的方针政策。同时处于对环境保护的目的和有效缓解中国工业生产低产、低效、高消耗、高投入和资源浪费严重的现状。实现工业废水中重金属的去除及回收利用,在满足要求的水质标准的前提下,尽可能降低工程成本和运行成本,加强对污水的处理方法总结及预测趋势发展就对以后的开发新思路显得极为重要。

2 重金属污水的产生和特点

重金属污水不仅包括石油天然气开采、电镀、印染和化工生产企业的副产品,还包括食品和饮料加工企业的副产品工业废水。具体包括生产废水、生产污水和冷却水。实际处理中分为水解酸化池、触摸氧化池、杂质沉积池、消毒处理、污泥好氧消化池[1]。不同生产企业所排放的重金属的种类、含量和存在形式也有所不同。现今重金属污水的处理一般分为两步进行,第一步对重金属污水进行常规处理,第二步则是对上一步的水进行膜组过滤蒸发浓缩以求达到排放标准。可采用较为合理的科学的管理操作、合理的工艺流程改革生产工艺、尽量少用或不用毒性较大的重金属、尽量减少外排废水量。污水的产生主要来自于矿冶、化工、机械制造、电子、医药、农药等行业。具体包括有色金属厂除尘排水及酸洗水、电镀厂洗涤水、石场淋浸水、矿场排水等。包括具有生物毒性的重金属,如 Hg、Pb、Cr、As 和 Cd 以及一般有毒金属,如 Zn、Cu、Sn、Ni 等。其特点是产生途径和分布广,具有一

定的累积效应,会在动物甚至人身体内累计从而危害身体健康且在废水中一般以阴阳离子的形式存在。一般方法是通过改变溶解状态使重金属化为不溶的金属化合物沉淀去除。

3 处理方法

目前的处理方法包括:电凝聚法、萃取分离、电解除法、离子交换法、膜分离、吸附法、电吸附法、化学沉淀法、氧化还原法、生物絮凝、生物吸附法、植物修复技术等。

3.1 物理法

3.1.1 萃取分离法

萃取分离法原理是由水相和有机相组成的互不相溶萃取体系。由于重金属一般在水相中溶解度较大,这就需要挑选一种较高金属离子选择性的萃取剂,并转变为一种疏水的螯合物从而有效的被有机相萃取,从而达到重金属被分离的目的[2]。但萃取剂一般针对的目标金属离子比较单一覆盖面不广,而在废水中金属离子一般以多种存在,这就造成了一些阻碍。而且在萃取时要注意水相酸度以及能源的消耗和溶剂的流失。所以萃取分离法在实际应用上受到很大限制。

经研究对比,一般常见的萃取剂由 80 多种, P507 常用于酸性体系中萃取 Fe、Cu, 氨性体系中共萃取 Zn; P204 用于萃取酸性体系的 Zn、Fe、Re、Ni、Mn、Pt、In 等; TLX 系列常用于从氨性溶液中萃取 Zn、Cu 等; TBP 常用于从酸性体系中萃取 Fe、Zn 等。有学者对比了 P204 和 TBP 对锌、镉离子的萃取效果(如图 1)[3], 并得出经过 5 级逆流萃取可使 Zn 最终萃取率达到 9, 对于萃取剂混合体系对不同金属萃取的协同效果的研究上, Chen [4]发现 Versatic-LIX63 混合体系对 Ni、Cu、

Zn、Mn、Co 都有明显的协同效果, 但 Ca、Mg 等反而有反协同效果, 并且比较出了混合体系对金属萃取的优先顺序, 还发现 TBP 在混合体系中对于 Ni 的反萃速率有大幅度的提升。有文献指出[5], 在实际生产中, Cyanex272 与 LIX84 协同配合可以获得较高质量的 Ni、Co 产品。

序号	萃取剂	水相离子浓度/(molL ⁻¹)	
		Zn ²⁺	Mn ²⁺
1	P204	0.09357	0.1856
2	TBP	0.1742	0.1932

序号	萃取剂	有机相离子浓度/(molL ⁻¹)		萃取率/%	
		Zn ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺
1	P204	0.09405	0.0121	50.13	6.1
2	TBP	0.0134	0.0045	7.14	2.23

图 1 P204 和 TBP 对锌、锰离子的萃取效果对比

Figure 1 Comparison of extraction effects of P204 and TBP on Zn and Mn ions

3.1.2 电解法

电解法, 在低压直流电源 (1.5V-2.0V 电压、不锈钢-石墨配对电极) 下, 用金属离子的电化学性质, 在阴极被还原产生不溶于水的沉淀, 从而实现重金属的富集, 降低了污水的毒性。具体包括电解反应堆设备、输出、回收、主电力供应和回收设备。该方法不消耗化学试剂、操作简单、管理方便, 但不适合较低重金属浓度的废水是它一项缺点。

袁绍军、姜斌等[6]对该工艺进行优化参数研究, 以 Cd 离子和 Cu 离子为研究对象确定了 pH 值、电解时间、电解液初始浓度等三方面确定了最佳去除率对应的工艺条件: 二者在 pH 为 6.5 时效果最好、反应速率在约 60min 后开始趋于平缓、金属离子与去除率初始质量浓度在一定范围内成正比。近来一种新方法内电解法-水处理技术[7]克服了耗电量大、出水水质差等问题, 可以做到自发进行电化学反应的同时处理多种污染物, 可作为有机废水的预处理手段。

3.1.3 离子交换法

该方法对于去除水中的有害物质、回收重金属等稀缺资源有重要作用, 而且离子交换剂可通过再生药

剂得到再生。原理是由污水和离子交换剂之间的浓度差和二者间的亲和能力提供交换动力, 离子扩散作用来进行。但该技术目前的问题是再生频繁、易被氧化、操作费用高等问题[8, 9]。

离子交换剂分为无机离子交换剂和有机离子交换剂, 也有天然离子和人工离子之分、阴阳离子之分、酸碱性之分。天然离子交换剂有粘土、沸石、Zr(HPO₄)₂·H₂O、海绿砂、磺化煤、褐煤、人工合成离子交换剂有凝胶树脂、大孔树脂、吸附树脂、氧化还原树脂、螯合树脂等。还有离子交换纤维素和离子交换凝胶, 但树脂的研究较为完善。

陈延林[10]利用几种常见的农作废弃物制备出了一种新型纤维状阴离子交换剂, 利用多种化学改性的方法, 用 C₃H₁₀C₁N 为胺化剂、胺化温度 65 度、老化四小时、交联 24h 后制备出的离子交换剂与商用交换剂作用一样。黄光明[11]研究出一种新型多功能离子交换再生药剂 CDY/200 型, 主要由工业盐、铵盐、PH 调节剂和抗结剂组成, 通过与单纯 Na 型树脂进行对比, 得出该再生剂不仅可以生成软化水还可生成 Na 型和 NH₄ 型树脂, 还可以节能减排。甘国黔[12]对离子交换树脂的装填方式进行改进, 用 WGP 喷射器输送树脂, 喷射器两端直接连接阴阳床交换器和装填箱, 避免了因树脂的流动性造成的树脂损耗, 增加了经济效益。

3.1.4 膜分离法

该法属于一种物理化学方法, 包括电渗析和隔膜电解技术, 该技术先用具有选择透过性的阴阳离子交换膜将离子和水分离, 再通过电解装置对其进行电解从而实现重金属的回收利用, 根据膜的不同, 可将膜分为电渗析、反渗析、液膜、微滤膜、纳滤膜、超滤膜等。不同种类的膜技术和配套技术, 对不同来源的污水作用也有不同。但该技术一样也有缺点, 在实行应用中也会遇到电极极化、腐蚀和结垢等问题[13]。

刘俊生[14]用有机膜无机膜杂化方式探索出一种高热稳定性分离膜, 发现通过杂化前驱体所含阴阳离子交换基团的种类、排列方式及含量等的设计方式可以提高膜对重金属离子的吸附量。舒万良[15]为获得更高的提取率选择在膜中适当添加一些物质, 提出在膜中加入表面活性剂和添加剂制成乳状液膜, 可以使 Cu 离子的提取率维持在 97%。外国研究人员[16]发现在纳滤膜中加入硝酸可使 Cu 离子和 Cd 离子截留率显著提高, 其中 Cd 离子的截留率为 35.2%。

3.1.5 吸附法

吸附法顾名思义就是利用某种多孔吸附材料来去除重金属离子。其具体原理是吸附材料上的活性基团与重金属离子形成化学键。针对于重金属离子的吸附剂主要有活性污泥等腐殖酸系吸附剂、煤质等碳质吸附剂、粘土、沸石等矿物吸附剂、纳米材料等高分子吸附剂[17]。邵红等[18]发现若以酸、碱、热活化等方法处理粘土, 会使其对铅离子的吸附力升高。

3.1.6 电吸附技术

该技术通过外加电压利用电场力将污水中的重金属离子强制吸附到阴阳两极处, 并在电极处富集从而降低本体溶液的浓度。但缺点是内部电极板会造成与污水接触不均匀的情况, 再生时间长对后续影响较大。但值得一提的是该技术运行成本低, 而且在常压下进行操作简便(如图2)[19]。

陈天明等[20]选择用 S01-019 萃取-电吸附技术处理电镀废水中的 Ni 这一重金属, 发现在电压 2V、电极板间距 30MM、活性炭表面积 50 平方厘米、溶液初始浓度 40mg/L 时, Ni 离子去除率可达 88.15%。孙奇娜等[21]对载钛 Ti 活性炭电吸附废水中 Cr 离子, 发现当初始质量浓度为 20mg/L 处理 3h 后水质可达标, 去除率维持在 81.2%。王国锋[22]用电吸附技术对 Cr^{3+} 展开了研究, 得出对 Cr^{3+} 的电吸附的最适 pH 为 7、且 Cr^{3+} 的循环吸附时吸附量随着周期变多虽会下降但下降不明显。

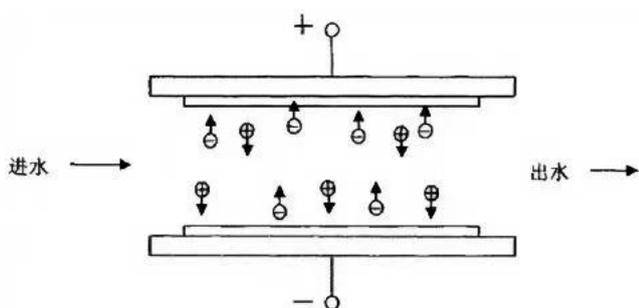


图2 电吸附水处理技术原理示意图

Figure 2 Schematic diagram of electro adsorption water treatment technology

3.2 化学法

3.2.1 化学沉淀法

该技术是利用化学反应改变重金属离子的状态, 从而沉淀去除。该方法工艺简单、去除范围广、工艺

较成熟、经济实用是目前适用范围最广大工艺, 具体包括中和沉淀法、铁氧体共沉淀法、钡盐沉淀法、硫化物沉淀法、氢氧化物沉淀法、碳酸盐沉淀法、磷酸盐沉淀法等。该项技术易受 pH 值的影响。

范庆玲、郭小甫等[23]考察了无机和有机沉淀剂的种类、加入量和联用对重金属离子去除的效果。得出无机沉淀剂中 Na_2S 比 Na_2CO_3 的去除率好, 达到 87.61%。有机沉淀剂中 MT-103 效果最好可达 97.93%。而二者按一定比例联用时, 去除率可达 98.95%。杨彤、曹文海等[24]查阅大量文献资料及试验后发现, CaS X 沉淀法比 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀法处理效果更好, 而且可简化处理过后的上清液要通过中和池才可排放这一步骤。

3.2.2 氧化还原法

该法是利用氧化还原作用将有害的重金属转化为对环境无害的物质, 其中重金属作为还原剂或氧化剂, 再相应的选择氧化剂或还原剂来处理。一般作为预处理来进行, 其中空气、 O_3 、 Cl_2 、双氧、液氯、 ClO_2 、漂白粉、 $\text{Na}(\text{ClO})_2$ 等都是具有良好性能的氧化剂; 其中 FeSO_4 、 FeCl_2 、铁屑、锌粉等对还原水中重金属有良好的性能[25]。

茹振修等[26]用氧化还原法处理电镀废水做了对比实验, 实验证明用此法时两种废水混合处理比单独处理可行而且处理后的各项指标均高于国家标准, 而且还得出该方法需在碱性介质中使用且需控制好合适的 10 到 12 间的 pH 值。

3.3 生物法

3.3.1 生物絮凝法

生物絮凝是一种利用微生物或代谢物絮凝和沉淀水中胶体悬浮物的方法。虽然生物絮凝使用时间不久但该方法凭借其多种官能和其他化学絮凝剂相比具有絮凝效果好、无二次污染、安全无毒、高效等好处。而且已发现如霉菌、细菌、放线菌和酵母等 17 种微生物有很好的絮凝能力。但目前该技术尚不完善, 对高浓度污水处理时受重金属浓度的影响。还有由于其活体的原因导致生产成本低、不易保存等问题限制了其实际应用。

周玉松等[27]以低浓度城市污水的重金属为研究对象, 通过平行对比实验得出: 生物和化学二者存在协同作用, 对 Cr、Mn 的去除率高了 15% 对 Ni 等其他重金属的吸附作用也有一定的提高。马军等[28]以硫酸

盐还原菌为絮凝剂处理含 Cr 污水并进行动态研究，得出其运行效果最好的参数为 pH 7.5 到 8 之间、温度 10 度、反应时间 13 到 16min、活性菌浓度 0.8%到 1.2%、进水 Cr 含量为 100mg/L，为以后的实现设备和自动化提供了参数。姚敏杰等[29]尝试用胶质芽孢杆菌产生的 MBF 对废水处理，并发现其对 Zn、Mn、Ca、Pd、Al、Fe 等多种离子都存在明显的絮凝作用（废水的颜色变化极其明显）。王怀宇等[30]用自己培养出的具有絮凝活性的菌株处理洗毛废水，在对 pH 值、温度等多个影响因素的调试后可使处理后的洗毛废水的 COD 和 SS 去除率达到 80%以上。

3.3.2 生物吸附法

生物吸附法属于活性污泥法的一种。是利用生物体本身的结构和成分来吸附水中的重金属离子再通过沉淀去除。其中涉及到络合、螯合、离子交换、吸附等一系列的生物化学反应。一般是霉菌、细菌、真菌、藻类以及它们释放的蛋白质和胞外聚合物等胞外富集和作为死活微生物的胞内富集（如图 3）[31]。其成本

低，吸附性好，选择性好，应用范围广是优势所在，但作为生物法其对微生物的活性有很大要求，成为一种局限性。

赵霞等[32]研究出了一种空心玻璃微珠-海藻酸钙凝胶珠漂浮型吸附剂（AHG）并对土壤中的 Cu 离子的去除进行淋洗法研究，结果发现其吸附动力学满足二级动力学模型；在用量 3%、水土比 3:1、处理 48h 后其去除效率为 72.8%，而且其重复使用后影响也不大，明显高于与腐殖酸钠组合成的凝胶珠去除效率高。田建民[33]研究发现，由外红疏螺菌产生的胞外生物聚合物在 100mg/L 重金属离子浓度、pH 范围在 6 到 7 之间时，废水中对 Cu、Zn 离子的去除率高达 99.7%，且其为光能异养微生物，繁殖速度快、安全性高。玄哲仙[34]用桔子皮制备出生物吸附剂并对铅铜离子进行处理研究。用不同浓度的 IPA-Na(OH)₂ 和一定量的 CA 等试剂处理后制备出的桔子皮吸附剂最高可使金属浓度 0.001mol/L 的吸附率几乎达到 100%，并且还总结了其三个阶段的作用机理。

种类	生物吸附剂
细菌	赤链霉菌、螺旋菌、脱硫弧菌、脱硫艾叶、青霉、枯草芽孢杆菌等
真菌	酿酒酵母、抱枝孢菌、黑曲霉、少根根霉、聚乙烯醇固定化生物、粗糙链孢菌等
藻类	普通小球藻、马尾藻、泡叶藻、马尾藻苔、交联 CaCl ₂ /Ca(OH) ₂ 的藻酸盐等
蛋白质	母鸡蛋壳膜（ESM）、溶解酵素、牛血清蛋白（BSA）、卵清蛋白等
苜蓿	苜蓿、浓缩单宁凝胶、杨梅单宁固定胶原纤维膜、戊二醛交联壳聚糖、壳聚糖硫/硫脲、二硫代草酰胺衍生物、壳聚糖衍生物等

图 3 吸附贵金属的主要生物吸附剂

Figure 3 Main biosorbents adsorbing precious metals

3.3.3 植物修复法

植物修复与生物吸附法原理类似，但该法则是用植物对水中的重金属的吸收、沉淀、富集、减少毒性等作用来处理工业污水。该技术不仅可以进行定向收割来达到回收利用重金属的目的还可以对一些水生生物进行选择优化。在一套完整的植物净化模式中，一般包括植物填料、植物和微生物。在处理过程中由于微生物的竞争，水生植物长期处于缺氧环境，导致植物本身的结构发生一些变化来适应这一现状。可以定

向种植，在处理污染的同时，它可以美化环境并获得一定的经济效益。这是一种理想的环境修复方法，但该技术一般应用于处理城市污水，在处理工业污水中尚不成熟。

植物应用于处理重金属污水中分为多种类型，不同处理类型对应着不同的污染物（如图 4）[35]。经过长期的比对后发现：芦苇、池塘冷杉、茭白、风车草、宽叶香蒲、水葫芦、浮萍、红树林植物等对金属有很强的处理净化效果。比如风眼莲对 Co 和 Zn 的吸收率分别高达 97%和 80%，西莲子草、水龙草、苦草、浮

藻等中草药也有不错的效果。

招文锐等[36]人研究了宽叶香蒲人工湿地系统处理广东韶关凡口铅锌矿床选矿废水的效果。得出：该系统可以使铅锌矿废水中的 Pd、Zn 和 Cd 的净化率分别达到 99.0%和 97.4%和 94.9%，均低于国家工业污水排放标准。

资料记载有科研人员研究了 5 种常绿树对 Cd 污染的反应，实验结果表明：在高浓度 Cd 胁迫下，5 棵树的叶绿素含量、细胞质膜渗透率、过氧化氢酶活性和 Cd 富集等生理和生化性质都产生了重大变化，其中黄杨树、海桐和冷杉抗 Cd 污染能力比樟脑和冬青更好。

类型	修复目标	污染物	所用植物	应用状态
植物提取	提取、收集污染物	Ag,As,Cd,Co,CrCu,Hg,Mn,Mo,Ni,Pb,Zn,放射性元素	印度芥菜、遏蓝菜、向日葵、杂交杨树、蜈蚣草	实验室、中试及野外工程试验均开展
植物挥发	从介质中提取污染物挥发到空气中	As,Se,Hg	杨树、桦树、印度芥菜	实验室、野外工程应用
植物稳定	污染物稳定	As,Cd,Cr,Cu,Hg,Pb,Zn	印度芥菜、向日葵	工程应用
根系过滤	提取、收集污染物	重金属、放射性元素	印度芥菜、向日葵、水葫芦	实验室及中试

图 4 重金属污染植物修复技术

Figure 4 Phytoremediation technology of heavy metal pollution

4 总结

在处理含重金属污水的工艺中物理化学法比较完善，生物法比较少。植物修复技术虽然也可以对重金属污水进行处理且具有一定的观赏效果，但占地面积大且时间长，不适用于工业污水排放处理，适用于城市污水的处理。在资源回收方面，尤其是对于重金属污水的污泥，实现污泥的回收处理、无害化、减量化、资源化也是大势所趋。一些化学处理药剂的再生与复活处理可以减少药品的使用与节约资金，药剂的再生与复活处理这一研究方向前景广阔。

参考文献

[1] Rebello Sharrel, Sivaprasad M. S., et al. Cleaner technologies to combat heavy metal toxicity [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 296: 113231-11323.

[2] 陈天明, 韩香云, 吴刚, 等. 离子液体复合萃取技术处理重金属工业废水进展研究 [J]. 环境科学与管理, 2014, 39 (12): 89-91.

[3] 崔国星, 严赤美, 张启卫. 溶剂萃取法分离镉锰金属离子的实验研究 [J]. 无机盐工业, 2008 (09): 20-23.

[4] 吴霞, 朱山, 李松. LIX63 和 Versatic10 萃取体系中镍钴锰的协萃机制研究 [J]. 湿法冶金, 2020, 39 (01): 34-40.

[5] 丁家杰, 谈定生, 等. N263 萃取分离锌铁及其热力学研究 [J]. 矿产保护与利用, 2021, 41 (04): 70-77.

[6] 袁绍军, 姜斌, 李天成, 等. 电解法净化含重金属离子废水的试验研究 [J]. 化学工业与工程, 2003 (01): 7-10+58.

[7] 赵诚, 张天芳, 彭铮, 等. 高效催化电解法处理酸性重金属废水工艺的研究 [J]. 湖南有色金属, 2020, 36 (03): 51-55.

[8] Yang Wei, Cheng Kai, et al. Ion exchange resin derived magnetic activated carbon as recyclable and regenerable adsorbent for removal of mercury from flue gases [J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 97: 225-232.

[9] Li Xue, Zhao Xue, et al. Rapid simultaneous removal of cationic dyes and Cr(VI) by boron cluster polyaniline with a target site. [J]. Chemical communications, 2021, 57 (61): 7 569-7572.

[10] Zhang Hongli, Zhu Shilin, et al. Enhanced removal efficiency of heavy metal ions by assembling phytic acid on polyamide nanofiltration membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 636: 119-591.

[11] 黄光明. 多功能离子交换再生剂的开发与应用 [J]. 工业水处理, 2009, 29 (09): 88-90.

- [12] 甘国黔. 离子交换树脂装填方法改进 [J]. 工业水处理, 2002 (05): 60-61.
- [13] 康雪晶, 魏永杰. 膜分离法处理重金属废水研究进展 [J]. 广东化工, 2016, 43 (12): 143-144.
- [14] 刘俊生. 膜分离技术脱除废水中重金属离子的研究进展 [J]. 矿物学报, 2010, (S1): 165-166.
- [15] 舒万良, 梁刚. 乳状液膜法分离提取 Cu^{2+} [J]. 膜科学与技术, 1998 (01): 16-19.
- [16] Yang Binbin Gu Kaifeng et al. Chitosan nanofiltration membranes with gradient cross-linking and improved mechanical performance for the removal of divalent salts and heavy metal ions [J]. Desalination 2021 516: 115-200.
- [17] 赵次娟, 刘陈等. 重金属污水处理技术研究进展 [J]. 广东化工 2021 48 (08): 179-181.
- [18] 邵红, 杨勇, 孙伶. 铁钛交联膨润土对废水中 Cr(VI) 的吸附性能研究 [J]. 沈阳化工学院学报 2006 (02): 101-104.
- [19] Feng Long Xie Jian Jun Shen Jiang Liu. Pilot-Scale Study on Electrosorption Technology for Reclaimed Treatment of Power Plant Industrial Wastewater [J]. Advanced Materials Research 2014 3356 (997-997): 770-776.
- [20] ElAmier Yasser A. Elsayed Ashraf ElEsawi Mohamed A. et al. Optimizing the Biosorption Behavior of *Ludwigia stolonifera* in the Removal of Lead and Chromium Metal Ions from Synthetic Wastewater [J]. Sustainability 2021 13 (11): 6390-6390.
- [21] 孙奇娜, 盛义平. 载钛活性炭电吸附去除 Cr(VI) 的研究 [J]. 环境工程学报 2007 (02): 59-63.
- [22] Al Ketife Ahmed M. D. Almomani Fares Znad Hussein. et al. Sustainable removal of copper from wastewater using chemically treated bio-sorbent: Characterization mechanism and process kinetics [J]. Environmental Technology & Innovation 2021 23: 101-555.
- [23] 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 (03): 21-26.
- [24] 杨彤, 曹文海, 许耀生. 化学法处理重金属离子废水的改进 [J]. 电镀与精饰 1999 (05): 38-40.
- [25] Chen Yanrong Chen Yaoning et al. Evolution of humic substances and the forms of heavy metals during co-composting of rice straw and sediment with the aid of Fenton-like process [J]. Bioresource Technology 2021 333: 125170-125170.
- [26] 茹振修, 柴路修, 刘艳宾. 氧化还原法处理冶金综合电镀废水 [J]. 中国有色冶金 2011 40 (06)-62+79.
- [27] 周玉松, 任福民, 夏四清等. 化学生物絮凝工艺去除城市污水中重金属的研究 [J]. 中国给水排水 2006 (05): 10-12+18.
- [28] 马军, 邱立平, 郝醒华等. 微生物絮凝法处理含铬工业废水中试研究 [J]. 哈尔滨建筑大学学报 2001 (05): 44-48.
- [29] 姚敏杰, 连宾. 微生物絮凝剂对高浓度重金属离子废水絮凝作用研究 [J]. 环境科学与技术 2009 32 (11): 1-4.
- [30] 王怀宇, 罗人明. 生物絮凝法处理洗毛废水的研究 [J]. 环境工程学报 2009 3 (07): 1268-1270.
- [31] 王建龙, 陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展 [J]. 环境科学学报 2010 30 (04): 673-701.
- [32] 杜勇杉, 姜祝明 万红军 等. 一种生物吸附系统 [P]. 江苏: CN106630154A 2017-05-10.
- [33] 李园园. 耐铅真菌的筛选及其特性研究 [D]. 湖南农业大学 2017.
- [34] 玄哲仙. 生物吸附剂桔子皮的制备及对重金属 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附研究 [D]. 东北师范大学 2006.
- [35] 陈果. 植物修复技术在重金属污染土壤修复中的应用 [J]. 石化技术 2017 24 (01): 97-104.
- [36] 招文锐, 杨兵, 朱新民, 束文圣. 人工湿地处理凡口铅锌矿金属废水的稳定性分析 [J]. 生态科学 2001 (04): 16-20.

作者简介

林双龙

1988 年生, 讲师, 博士. 研究方向为光催化与环境净化.

E-mail: linshuanglong15@126.com

齐跃红

1989 年生, 中级工程师. 研究方向为催化新材料与新技术.

E-mail: qiuehong123@126.com