

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.10.014

分子印迹技术在电镀废水处理中的应用

王瑞丽, 张曦, 淡明霞, 石刻成, 李菲晖, 高镜涵*

(天津商业大学 生物技术与食品科学学院, 天津 300134)

摘要: 近年来, 电镀行业发展迅速, 电镀技术被广泛用于机械、轻工、电子等工业领域。然而, 电镀废水中的重金属元素给生态环境带来了严重的污染。目前, 已经发现多种处理电镀废水的方法, 分子印迹技术就是其中之一。本文将简单介绍电镀废水的有害成分和传统处理方法, 并且详细综述分子印迹技术在电镀废水中的处理, 通过与其他几种处理技术的优缺点进行对比, 并对处理电镀废水领域的未来发展进行展望。

关键词: 分子印迹技术; 电镀废水; 处理方法

中图分类号: O652

文献标识码: A

Application of Molecular Imprinting Technology in Electroplating Wastewater Treatment

WANG Ruili, ZHANG Xi, DAN Mingxia, SHI Kecheng, LI Feihui, GAO Jinghan*

(School of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: In recent years, electroplating technology is widely used in machinery, light industry, electronic and other industrial fields with the development of science and technology. The heavy metal elements contained in electroplating wastewater brought serious pollution to our environment. A lot of work has been done to find ways to treat electroplating wastewater. Among them, molecular imprinting technology (MIT) is one of the most promising method. This paper firstly introduces electroplating wastewater and traditional wastewater treatment methods. In addition, a novel electroplating wastewater treatment technology based on MIT is reviewed in detail. This paper also summarizes the advantages and disadvantages of different methods by comparing MIT with other methods. Finally, the future development of electroplating wastewater treatment is prospected.

Keywords: molecular imprinting technology; electroplating wastewater; treatment method

电镀技术是一种金属表面处理方法, 通过化学或者电化学的方法在金属表面进行装饰、涂层等操作以获得某些新的性能。而电镀废液、电镀清洗水、洗涤水、冷却液等产生了大量电镀废水。这些电镀废水中大量重金属元素和氰化物等污染物, 具有较

强的毒性, 对生态环境和人类健康造成了威胁。因此, 如何有效处理电镀废水成为研究的热点, 电镀废水的妥善处理对于电镀行业的发展具有非常重要的意义。

电镀废水成分复杂, 处理难度较大, 是废水处理

收稿日期: 2022-04-10

修回日期: 2022-04-28

作者简介: 王瑞丽(1999—), 女, 本科生(学士), 研究方向: 化工工艺、材料工程等, email: wangruili2022@163.com

*通信作者: 高镜涵(1988—), 女, 博士, 讲师, email: gjinghan@tjcu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51802222, 22005219); 天津市国家级大学生创新创业训练计划基金项目(202010069012)

领域最难降解的废水之一。目前,已经用于电镀废水处理的方法有离子交换法、萃取法、沉积法、电解法等。近年来,分子印迹聚合物(MIPs)被用于电镀废水处理并体现出优异的效果。MIPs 具有优异的吸附性能、制备简单、成本低廉、可以多次重复利用、并在严苛的物理和化学条件下能保持超高的稳定性,是一种极具潜力的电镀废水处理材料。本文将针对电镀废水主要成分、常见处理方法以及利用 MIPs 处理电镀废水进行综述,比较多种处理方式的优缺点,展望未来为电镀废水处理提供新思路。

1 电镀废水

电镀工艺近年来发展迅速,电镀处理金属零部件可以提升镀件的表面耐氧化、耐磨损、耐腐蚀等特性,从而起到保护金属、增加美感等作用。电镀的过程会发生一些化学反应,伴随电镀废水的产生。电镀废水中所含有的主要物质来源于各种电镀化学品生产过程中的被镀件的清洗用水、电镀废料溶液、电镀设备、车间废水以及其他工业过程而产生污染的一类废水^[1]。因此,研究电镀废水的处理对于发展环境友好型电镀行业具有重要意义。

表面前处理阶段、电镀和电镀表面后处理阶段分别是我国传统的电镀工艺上的三个主要电镀生产处理阶段^[2]均可以产生电镀废水。表面前处理阶段是主要技术阶段,通常是指先将镀件表面残余的一些酸性油污、锈渍、蜡痕等处理干净,除油过程中比较常用的就是一些碱性化合物有 NaOH、NaCO₃、Na₃PO₃、Na₃SiO₃ 等,有些油污较为严重腐蚀的金属镀件表面清洗过程中还需要用到的就是各种阴离子表面活性剂,因此除油过程中产生的金属镀件的清洗废水基本上是呈现碱性的,也可能会含有一些油脂类成分及其他有机化合物;除锈及腐蚀处理过程常用的清洗剂是酸性化合物,如盐酸、硫酸等,将金属镀件浸泡处理后进行清洗,防止镀件基体被腐蚀,常需要加入硫脲等某些缓蚀剂,因此镀件清洗水呈现酸性,含有重金属离子和少量有机添加剂,导致化学需氧量(COD)升高,因此,2008 年新发布且实施的新标准 GB 21900—2008《电镀污染物排放标准》首次明确提出将 COD 纳入考量的重要指标^[3]。电镀工艺生产阶段是工业重金属污染产生的主要来源之一,电镀液的主要无机成份是金属盐和络合剂,为彻底改善其镀层性质,在被镀液处理中通常还需要

再加入镀层整平剂、光亮剂等有机高分子化合物,因此,电镀工艺生产阶段产生的重金属污染除了含有金属铜、铬、镍、锌等重金属离子外,还有少量有机物。电镀表面后处理阶段主要还包括漂洗之后表面的钝化处理以及其它的表面后处理。

由于电镀废水在成分上存在了较大的差异,因此电镀处理工艺也各不相同。目前我国处理电镀废水使用的方法有化学法、物理法、微生物法等^[4-7]。

2 电镀废水常见处理方法

针对高危害性电镀废水的处理研究,目前已有多种方法,一般可以分为化学法、物理法、物化结合法以及生物法等,下文将对几种较为典型的方法进行介绍。

2.1 化学法

化学法兼具高效率、低成本、能大量处理等优势,被应用于全球近 80 % 以上电镀废水的处理^[8-9]。

2.1.1 化学沉淀法

沉淀法是通过电镀废水中重金属离子与不同的沉淀试剂进行反应生成沉淀从而去除电镀废水中有害重金属离子,根据沉淀剂种类可以把化学沉淀法分为中和沉淀法和硫化沉淀法,前者是中和反应生成沉淀,后者是硫化反应生成沉淀^[10]。

中和沉淀法的沉淀剂选取以是否含有氢氧根作为参考,常见的这类沉淀剂有生石灰、火碱等,实际工业生产中产量大、价格低,因此中和沉淀法处理电镀废水的应用更广;中和沉淀法需要着重看电镀废水的 pH 调节是否能达沉淀的指标^[11],考虑到电镀废水体量较大,而进行 pH 调节会消耗大量反应试剂,以致增加成本,再加之后续处理过程步骤繁琐,可能造成二次污染,所以这一方法需要进一步优化^[12-13]。

硫化沉淀法是通过硫化物与金属离子结合形成沉淀从而达到电镀废水中重金属离子处理的目的,Na₂S 和 NaHS 一般是较常用的硫化沉淀剂,硫化物沉淀法的反应程度更高,能更好地处理电镀废水,再加上硫化沉淀法对电镀废水的 pH 要求不高,一定程度上减少了化学试剂的消耗从而能降低成本^[4]。但沉淀剂选取是应用核心,而硫化物沉淀剂的成本比生石灰要高,且更可能会造成二次污染^[5],所以这一方法在实际应用时最好是能够结合其他方法。

2.1.2 电化学法

电化学法中,电镀废水中的重金属离子能够在

电极处直接反应的,一般不会造成二次污染,而且这一方法的独特优势和其具有的针对性,使其能够做到同时处理多种污染物;一般把电化学法分为电絮凝、电解和电催化氧化法等^[14-16]。除了电镀废水处理,电化学法在其他领域也是降解污染物最有效的技术手段,比其他传统技术更主动高效,且整个除污过程不需要额外消耗化学品,防止形成新的有毒物质,从根源上避免了二次污染,再加上能源成本尽可能低,只要有电子结合这一过程就能顺利使反应进行下去,因此使电化学法的应用日渐广泛。但电化学法的缺点是用于工业处理电镀废水,初期投资比较高,对于处理用到的设备电极有时会出现电极结垢等,需后期进行设备维护和运行^[17]。

电化学法应用的条件适中,其处理废水的有效性取决于溶液中的电解质、pH、施加的电位和电极材料等^[18],并且电化学技术通常还可以与其他技术一起使用,使用不同的阳极使之有更好的耐化学性来适应更复杂的处理环境,也能达到废水处理的更高效率^[19]。

2.2 物理化学法

2.2.1 离子交换法

离子交换法技术核心在于电镀废水中的离子与所选取的离子树脂进行交换,达到降低或有效去除废水中重金属离子的目的,一般离子型树脂能够较好地吸附电镀废水中的重金属离子以及一些氰化物^[8]。在Islam A等^[20]的研究项目中,甘油基甲基丙烯酸二乙烯基苯螯合树脂用于离子交换法吸附电镀废水中的镍离子,满足条件的情况下能够同时达到易洗脱且高回收的目的,不仅节能环保,还能有效利用被回收的金属离子。

离子交换法对废水的处理高效且大量,避免污染且能够循环利用,但也存在成本较高、操作繁琐、管控难、树脂具有使用寿命等缺陷^[8],所以一般在较大规模的企业才能被有效应用。

2.2.2 吸附法

吸附法一般会根据吸附机理的不同进行进一步划分,通常来说可分为物理吸附、化学吸附、离子交换吸附,吸附的核心原理是利用所选用的吸附剂的比表面积和其吸附容量对被处理的电镀废水中的重金属离子及其他有害物质吸附并去除,达到净化电镀废水的目的^[21]。常见的吸附剂有活性炭、硅胶等,或者也可以使用一些合成的效果更好的

吸附剂,这一方法因其高效、简便而被广泛应用,不止在电镀废水的处理中,更因吸附剂自身较高的吸附能力和吸附效率而被用在生活或者工业废水处理中^[22-23]。

2.3 其他方法

2.3.1 生物法

早在19世纪生物法就被用于废水处理,该方法的核心是依靠微生物在各种废水环境中的生存生长以及这一整个过程会发生的新陈代谢等对废水中的有毒有害物质进行生物转化,变成无害物质,其中对有机成分的转化效果更加明显^[24-25]。Liu C等^[26]在研究项目中,提出了一种基于生物吸附和絮凝/沉淀的电镀废水处理方法,实验结果表明,经过该法处理后废水中的铬离子浓度达到废水处理厂排放规定的六价铬限值,与其他技术相比,这一处理方法的优点是电能消耗较低、化学试剂添加少,且对金属铬离子回收的效果更好^[26]。对比可以发现,在当下绿色化学发展大背景下,生物吸附是一种生态友好的方法,对环境有益且多数微生物可自行繁衍、可循环重复利用的特点使其具有更高的经济效益。

2.3.2 新近研究方法

近年来,还有一些新型方法应运而生,通过综合多种废水处理技术,给未来的相关领域研究提供了方向。

Wang C课题组^[27]采用电容去离子(CDI)技术降低电镀废水中浓度较低的镍金属离子以达到排放标准,分别通过导电石墨黏合剂将阴离子交换树脂(AR-CGA)和阳离子交换树脂(CR-CGA)掺入钛网中制备复合阳极和复合阴极(Resin-CGA),研究表明Resin-CGA电极的电解性能够在循环过程中保持稳定,意味着将电镀废水中低浓度 Ni^{2+} 降至0.1 mg以下成为具有可实现的应用价值。

Tamilarasan K课题组^[28]从另一个角度出发,综合绿色化学的发展要求,提出了微生物燃料电池(MFC)的研究课题,为废水处理与电池能源结合利用提供了突破性发展,该研究项目将电镀工业废水作为双室厌氧微生物燃料电池的原料,用于去除有机物并产生电能,研究结果表明,在一定条件下,有机负荷(OL)对有机物总可溶性需氧量(TCOD、SCOD)和总悬浮固体(TSS)的最大去除效率分别约为87%、79%和72%,MFC的在今后的发展为解决电镀废水以及电镀行业的其他问题提供了更多的

思路和发展方向,同时也在节能环保方面尽可能贡献了力量。

3 分子印迹技术在电镀废水中的应用

分子印迹技术通过利用分子印迹聚合物(MIPs)对电镀废水中的特定重金属离子进行有效吸附从而实现了对电镀废水的处理,为电镀废水的处理研究提供了一种新思路。其中,着眼于分子印迹聚合物本身吸附性能的改性和提高是研究分子印迹技术用于电镀废水处理的研究重点。

3.1 分子印迹技术

分子印迹技术是按照“分子钥匙和锁”的工作原理^[29]而设计的一种能够对某一特定的目标分子,具有特异性识别的聚合物制备技术^[30]。此类聚合物具有超强的吸附能力,机械强度高、稳定性好、耐酸碱

性以及耐溶剂性好、能重复使用等特点,并且能够更高效地从复杂样品中分离富集目标分子,因此在电镀废水的处理领域得到广泛的应用。分子印迹聚合物形成的基本方式如图 1 所示^[31],在合适的溶剂中,模板分子(即目标分子)与聚合物单体之间先是以共价键或非共价键的方式和一种或多种功能单体形成预聚合物,然后在引发剂的作用下,预聚物再与交联剂进行聚合,形成具有多重作用位点的且具有一定空间网状结构的印迹聚合物。在聚合反应的过程中,模板分子与功能单体的作用点会被记忆下来,随后使用特定的强极性有机溶剂破坏模板分子与识别位点的相互作用力,将模板分子从印迹聚合物上洗脱下来,就得到了具有一定空穴结构的对模板分子具有特异性吸附性能的分子印迹聚合物。

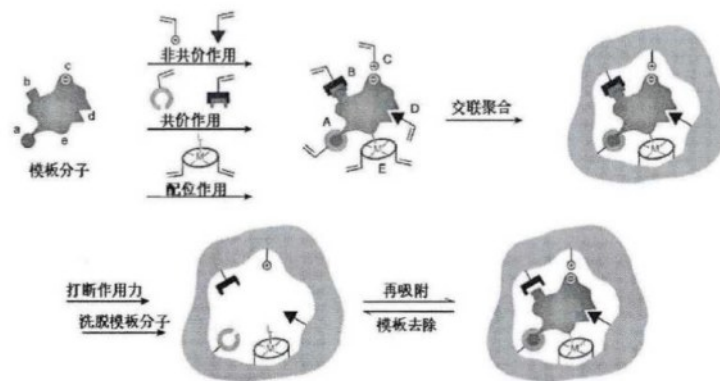


图 1 分子印迹技术的基本原理^[31]

Fig.1 Basic principle of molecular imprinting technology^[31]

3.2 分子印迹吸附机制

分子印迹是依赖其模板分子对特定分子具有高度的特异性识别且将特定分子吸附,余静等^[32]以 MZF@SiO₂ 对水中 Pb²⁺ 的吸附进行了研究,提出了其吸附的机理,如图 2 所示^[32],而在吸附过程中要比较其吸附量的性能则需要依靠准一级和准二级动力学方程对废水中的重金属离子进行拟合分析,准一级动力学方程和准二级动力学方程表达式见公式(1)、公式(2)所示^[33]。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡吸附量(mg/g)和反应 t 时间吸附量(mg/g); k_1 为准一级动力学方程反应速率常

数(h^{-1}); k_2 为准二级动力学方程反应速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。

为了进一步研究分子印迹聚合物对离子的吸附特性,采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型拟合静态平衡实验数据。其中 Langmuir 吸附等温线对单分子层吸附有效, Freundlich 等温线模型适用于不均一吸附剂表面的非理想吸附行为。Langmuir^[34]和 Freundlich^[35]等温线模型方程可用方程(3)和(4)表示。

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: q_e 为平衡吸附量(mg/g); C_e 为吸附平衡时离子质量浓度(mg/L); q_m 为单分子层理论饱和吸附量(mg/g); K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数(L/mg); K_f 为

Freundlich 吸附平衡常数 ($\text{mg}^{1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$), n 为常数。

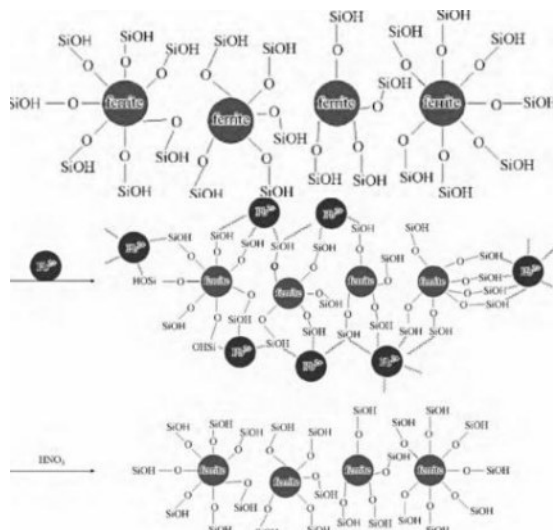


图2 MZF@SiO₂吸附Pb(Ⅱ)的机理示意图^[32]

Fig.2 Schematic mechanism of Pb(Ⅱ) adsorption on MZF@SiO₂^[32]

3.3 分子印迹壳聚糖球粒

自然界中含量丰富的甲壳素的脱乙酰产物-壳聚糖,属于一种半天然的高分子材料。由于其结构上有大量的活性基团可以与重金属离子形成有效的螯合^[36-39],故可以作为一种价廉、高效的吸附材料。通过将磁性纳米粒子引入到壳聚糖吸附材料中,利用磁性可以将重金属离子与水体迅速发生分离的方法^[40-42],从而实现对重金属离子的吸附、分离以及富集作用的目的。分子印迹技术是通过在交联聚合物中引入预设模板,实现对印迹分子的高选择性吸附^[43-47]。将磁性分离技术与分子印迹技术进行结合,制备具有高度选择性吸附能力的磁性壳聚糖球粒材料,可以在电镀废水治理中得到广泛的应用。

王小骥等^[48]以Cd²⁺作为模板,通过分子印迹技术的方法将具有磁性的纳米粒子Fe₃O₄包裹入壳聚糖内,此时的壳聚糖球粒便具有磁性。通过原始壳聚糖粉末、磁性壳聚糖球粒以及磁性分子印迹壳聚糖球粒的吸附能力进行相应的比较之后发现,磁性分子印迹壳聚糖球粒具有较高的选择性吸附能力并且这种吸附能力可以保持较高的吸附时间。经研究表明,以对Cd²⁺为模板的磁性分子印迹壳聚糖球粒对Cd²⁺具有很高的选择吸附能力,如图3所示^[48]。此外,磁性分子印迹壳聚糖还具有多次重复使用能力。从图4可以看出^[48],该材料重复使用5次后,其吸附能力仍然可以维持很高的水平。最大的

吸附能力为0.78 mmol/g,达到初始值(0.85 mmol/g)的90%的水平。这种在电镀废水中吸附重金属离子的方法不仅可以实现高度选择性吸附的能力,也可以实现重复利用的绿色环保理念。

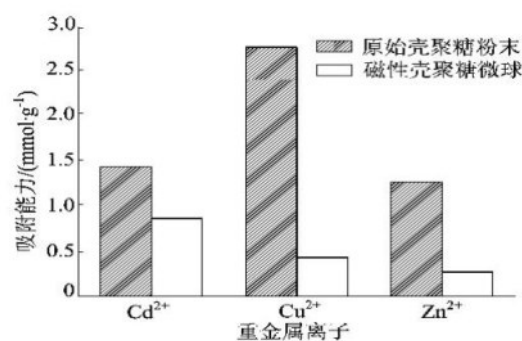


图3 复合球粒对不同金属离子的吸附能力^[48]

Fig.3 Adsorption capacity of composite spheres for different metal ions^[48]

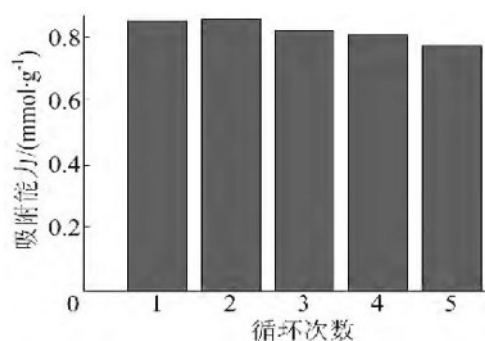


图4 磁性印迹壳聚糖球粒的重复使用能力^[48]

Fig.4 Reuse ability of magnetic imprinting chitosan spheres^[48]

才秀华等^[49]以Pb²⁺为模板,壳聚糖为功能单体联合分子印迹技术的方法合成了具有高度选择性吸附的分子印迹壳聚糖球粒吸附材料。研究了在不同条件下的壳聚糖球粒对Pb²⁺的吸附能力,结果表明,当溶液pH=4.5时,交联壳聚糖对铅离子印迹聚合物的吸附效率最高,如图5所示^[49]。

利用原子吸收分光光度法测定了浓度相同的溶液,不同时间下对Pb²⁺的吸附效率,如图6所示^[49],分子印迹壳聚糖球粒在最开始的1 h内对Pb²⁺的吸附量逐渐升高,在4 h后吸附量达到平衡状态。因为印迹聚合物空间结构中有较多的立体空穴,且空穴对模板离子的吸附很快,所以在最开始的1 h内吸附量是比较快,当达到一定的吸附量之后,会逐渐趋于平衡。而且分子印迹壳聚糖球粒可以洗脱干净后继续

重复使用,且吸附效率仍然保持很高。研究表明,印迹聚合物对铅离子的选择性较好,能用于水溶液中出去铅离子的方法,这比非印迹聚合物的吸附效率提高很多。

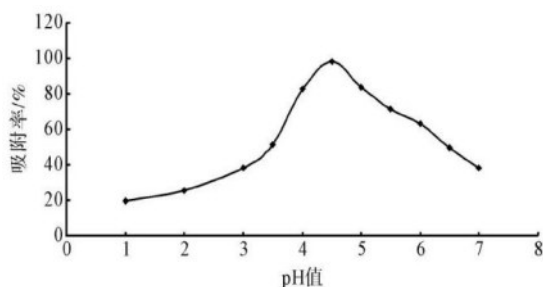


图 5 pH 对铅离子的吸附影响^[49]

Fig.5 Effect of pH value on adsorption of Pb²⁺^[49]

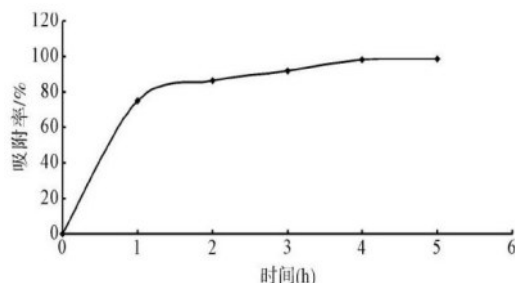


图 6 吸附时间对铅离子吸附效率的影响^[49]

Fig.6 Effect of adsorption time on adsorption efficiency of Pb²⁺^[49]

3.4 其他印迹聚合物

在选择处理电镀废水中污染物的材料时,除了上述分子印记壳聚糖颗粒,离子印记聚合物(NIPs)也是一个很好的选择。离子印记聚合物有着与分子印记聚合物相同的吸附机制,特别是离子印记聚合物对某些特定的离子吸附有着独特的效果,使其在电镀废水处理领域得到广泛应用。比较常见的离子印记聚合物有 MFA-IIP、IIP-PEI/SiO₂ 等。

尚宏周等^[50]以 Cd²⁺ 为模板,改性的黄腐酸为功能单体,通过反向悬浮聚合法成功合成了 Cd²⁺ 离子印记聚合物 MFA-IIP,研究证明,MFA-IIP 对 Cd²⁺ 的吸附是一种单分子层表面吸附,模板离子被吸附在吸附剂表面从体系中分离。选择性吸附实验说明,MFA-IIP 对模板离子拥有较强的选择识别能力,并且当离子的化合价不同时,这种选择识别性更加显著。吸附实验说明 MFA-IIP 对环境重金属离子污染有很好的吸附效果。

安富强等^[51]通过在硅胶颗粒表面采用先进的表面印迹技术改性的方法将功能大分子聚乙烯亚胺(PEI)以耦合接枝到硅胶颗粒表面,然后以 Cr³⁺ 为模板分子以及交联剂联合在一起合成具有选择性吸附的离子印迹聚合物(IIP-PEI/SiO₂),并对其进行了相应的吸附性能的测试表征。研究表明,IIP-PEI/SiO₂ 对 Cr³⁺ 的吸附能力较强,远远超过对 Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附。如图 7 所示^[51],IIP-PEI/SiO₂ 在前 30 min 这个区间对 Cr³⁺ 离子的吸附速度较快,在 30 min 时达到吸附平衡。这种吸附有可能是 IIP-PEI/SiO₂ 上 Cr³⁺ 的印迹孔穴,也有可能是 IIP-PEI/SiO₂ 的扩散膜的阻力较小致使 Cr³⁺ 容易进去孔穴,与结合点结合。

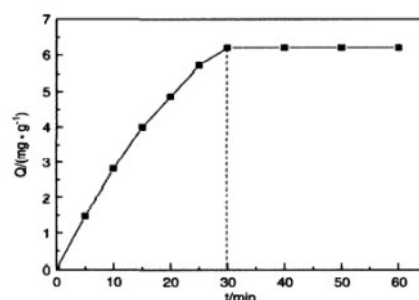


图 7 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cr³⁺ 动力吸附曲线^[51]

Fig.7 Kinetic adsorption curve of Cr³⁺ on IIP-PEI/SiO₂^[51]

如图 8 所示^[51]。当金属离子达到一定平衡浓度时,等温吸附值不再增加,吸附能力达到饱和。该吸附为化学吸附,为典型的单层 Langmuir 吸附模型。从图中可以看出 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cr³⁺ 明显高于 Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 这两个离子,由此可得出 IIP-PEI/SiO₂ 对模板离子具有特殊的高效吸附性,且吸附在离子印迹聚合物上的离子也很容易被 HCl 洗脱下来,这实现了印迹离子的重复利用性。

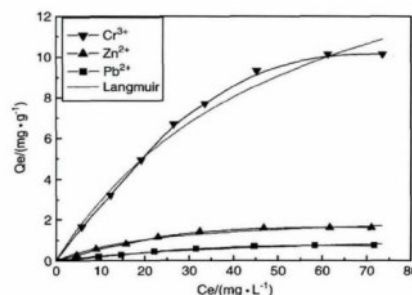


图 8 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cr³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ 的吸附等温线^[51]

Fig.8 Adsorption isotherms of Cr³⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ by IIP-PEI/SiO₂^[51]

4 结论与展望

电镀废水的排放在不断增加,研究出一种合适的方法用以处理电镀废水,不仅是低碳环保的需求,也是绿色化学的需求,更是人类健康生活的需求。

近些年电镀废水的处理研究已经在相关领域取得了长足进步,越来越多新型的处理方法被提出并被应用于实际生产生活,但更多的方法还处于实验阶段甚至是理论阶段,这些研究为污水处理提供了更多的思考方向、奠定了理论基础,将分子印迹技术与膜制备技术结合起来形成专一选择、高效快速、价格低廉的处理方式将成为未来的趋势。将磁性分子印记聚合物的尺寸进行调控,辅助嫁接功能基团,也将有助于在电镀废水处理中的高效应用。相信在今后的发展中,能够看到更喜人的结果。

参考文献

- [1] Zhang S C, Ning S Y, Liu H F. Highly-efficient separation and recovery of ruthenium from electroplating wastewater by a mesoporous silica-polymer based adsorbent[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 303, 1387-1811.
- [2] 王文星. 电镀废水处理技术研究现状及趋势[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(5): 42-46.
- [3] 聂锦霞. 木屑处理含锌电镀废水的研究[J]. 江西理工大学学报, 2009, 30 (3): 14-17.
- [4] 王亚东, 张林生. 电镀废水处理技术的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2008, 15(3): 69-72.
- [5] 王天行, 刘晓东, 喻学敏. 电镀废水处理技术研究现状及评述[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(9): 493-500.
- [6] 房世宇. 电镀废水治理与回用技术的研究[J]. 清洗世界, 2021, 37(9): 110-111.
- [7] 梁智聪. 电镀废水处理技术研究进展[J]. 山东化工, 2021, 50(22): 77-79.
- [8] 赵云霞, 杨子轩, 毕廷涛, 等. 电镀废水处理技术研究现状及展望[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(15): 1215-1224.
- [9] 石峰, 丁金友, 匡泓, 等. 智能环保自动化—电镀表面处理设备制造业的现状与展望[J]. 电镀与精饰, 2021, 345 (12): 38-42.
- [10] 贾彦松, 葛庆. 沉淀/吸附法处理电镀废水中的重金属[J]. 当代化工, 2020, 49(10): 2133-2137.
- [11] Feng D, Aldrich C, Tan H. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(6): 623-642.
- [12] 王亮. 电镀铜镍废水化学处理工艺的优化研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [13] 高天锐, 蓝卓越, 吕晋芳, 等. 电镀污泥中有价金属综合回收技术研究现状[J]. 电镀与精饰, 2021, 344(11): 42-47.
- [14] 邱敬贤, 刘君, 黄献. 电化学法处理电镀废水的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(10): 17-21.
- [15] 张卫. 电镀含镍废水处理工艺优化研究[J]. 电镀与精饰, 2021, 343(10): 41-45.
- [16] 张博, 李金花, 周保学, 等. 镀镍废水的资源化回收利用[J]. 电镀与精饰, 2021, 343(10): 46-50.
- [17] Sonal R, Manish V, Vikas K. Review on the treatment of electroplating industry wastewater by electrochemical methods[J]. Materials Today: Proceedings, 2021(47): 1472-1479.
- [18] Janssen L J J, Koene L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection [J]. Chemical, 2002(85): 137-146.
- [19] Cañizares P, Carmona M, Lobato J, et al. Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes[J]. Chemical, 2005(44): 4178-4185.
- [20] Islam A, Zaidi N, Ahmad H, et al. Amine-functionalized mesoporous polymer as potential sorbent for nickel pre-concentration from electroplating wastewater[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(10): 7716-7725.
- [21] 梁智聪. 电镀废水处理技术研究进展[J]. 山东化工, 2021, 50(22): 77-79.
- [22] 解强, 张香兰, 李兰廷, 等. 活性炭孔结构调节: 理论、方法与实践[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 183-190.
- [23] 张条兰, 杨伟杰, 王花丽. 不同织物结构的活性碳纤维对电镀废水处理的研究[J]. 电镀与精饰, 2021, 343 (10): 59-62.
- [24] Cai X C, Zhang X, Zhang D N, et al. Microbial characterization of heavy metal resistant bacterial strains isolated from an electroplating wastewater treatment plant[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019(181): 472-480.
- [25] 计建洪, 庄惠生. 多种物化生化组合工艺处理印染电镀混合废水[J]. 电镀与精饰, 2021, 343(10): 51-54.
- [26] Liu C, Nuria F, Jordi P, et al. A new technology for the treatment of chromium electroplating wastewater based on biosorption[J]. Journal of Water Process Engineering, 2016(11): 143-151.
- [27] Wang C, Li T, Yu G, et al. Removal of low concentrations of nickel ions in electroplating wastewater using ca-

- pacitive deionization technology[J]. *Chemosphere*, 2021 (284): 131341.
- [28] Tamilarasan K, Ushani U, Shri V S, et al. Processing of electroplating industry wastewater through dual chambered microbial fuel cells (MFC) for simultaneous treatment of wastewater and green fuel production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021(6): 1-8.
- [29] 李永, 周文辉, 杨黄浩, 等. 表面分子印迹高分子膜修饰硅胶用于血清中茶碱的固相萃取[J]. *应用化学*, 2010, 27(1): 102-106.
- [30] 刘佳. 分子印迹整体柱的制备及其性能的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2010.
- [31] 李明. 荧光分子印迹材料的制备及其在环境分析中的应用[D]. 北京: 中国农业大学, 2017.
- [32] 余静, 王芮, 郝旗, 等. 磁性 MZF@SiO₂ 对水中 Pb(II) 的吸附[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(8): 3099-3107.
- [33] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second-order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34: 451-465.
- [34] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40: 1361-1403.
- [35] Freundlich H M F. Über die adsorption in Lösungen[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1906, 5: 385-470.
- [36] Khan A, Badshah S, Airoidi C. Biosorption of some toxic metal ions by chitosan modified with glycidylmethacrylate and diethylenetriamine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(1): 159-166.
- [37] Huang L, Yuan S, Lv L, et al. Poly(methacrylic acid)-grafted chitosan microspheres via surface initiated ATRP for enhanced removal of Cd(II) ions from aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 405: 171-182.
- [38] Bekheit M M, Nawar N, Addison A W, et al. Preparation and characterization of chitosan-grafted-poly(2-amino-4, 5-pentamethylene-thiophene-3-carboxylic acid N-acryloyl-hydrazide) chelating resin for removal of Cu(II), Co(II) and Ni(II) metal ions from aqueous solutions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 48(4): 558-565.
- [39] Tirtom V N, Dincer A, Becerik S, et al. Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 379-386.
- [40] Ge H, Fan X. Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ onto a novel activated carbon-chitosan complex[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2011, 34(10): 1745-1752.
- [41] Peng S, Meng H C, Ouyang Y, et al. Nanoporous magnetic cellulose-chitosan composite microspheres: Preparation, characterization, and application for Cu(II) adsorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(6): 2106-2113.
- [42] Yang H, Yuan B, Lu Y B, et al. Preparation of magnetic chitosan microspheres and its applications in wastewater treatment[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, 52(3): 249-256.
- [43] Wulff G, Liu J Q. Design of biomimetic catalysts by molecular imprinting in synthetic polymers: The role of transition state stabilization[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(2): 239-247.
- [44] Verheyen E, Schillemans J P, van Wijk M, et al. Challenges for the effective molecular imprinting of proteins[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(11): 3008-30320.
- [45] Chen L, Xu S, Li J. Recent advances in molecular imprinting technology: Current status, challenges and highlighted applications[J]. *Chemical Society Review*, 2011, 40(5): 2922-2942.
- [46] Sun S L, Wang A Q. Adsorption properties of carboxymethyl-chitosan and cross-linked carboxymethyl-chitosan resin with Cu(II) as template[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 49(3): 197-204.
- [47] Chen A W, Zeng G M, Chen G Q, et al. Novel thiourea-modified magnetic ion-imprinted chitosan/TiO₂ composite for simultaneous removal of cadmium and 2,4-dichlorophenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191: 85-94.
- [48] 王小骥, 刘威, 薛腾, 等. 选择性吸附 Cd²⁺ 的磁性印迹壳聚糖球粒[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2015 (6): 837-841.
- [49] 才秀华, 张炜. 铅离子印迹聚合物的制备表征及其吸附性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2015, 27(10): 1440-1445.
- [50] 尚宏周, 赵敬东, 何俊男, 等. 黄腐酸基 Cd²⁺ 离子印迹聚合物的吸附性能测试[J]. *化工学报*, 2017, 68(5): 1940-1945.
- [51] 安富强, 高宝娇, 王学川, 等. 硅胶表面铬(III)离子印迹聚胺的吸附特性研究[J]. *西部皮革*, 2014, 36(23): 42-49.